

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL MACEDO NETO

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE HERBICIDA UTILIZANDO LISÍMETRO E
CONSULTA A SISTEMA ESPECIALISTA**

**CURITIBA
2011**

DANIEL MACEDO NETO

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE HERBICIDA UTILIZANDO LISÍMETRO E
CONSULTA A SISTEMA ESPECIALISTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Sandro José Froehner

**CURITIBA
2011**

PN 485 317

UFPR - Sistema de Bibliotecas	
Biblioteca	<i>MUFPR</i>
Registro nº <i>573.771</i>	Data: <i>___/___/___</i>
Doação do Autor	Preço: <i>___</i>

COM CÓPIA DIGITAL

M141 Macedo Neto, Daniel
 Avaliação do transporte de herbicida utilizando lisímetro e
 consulta à sistema especialista / Daniel Macedo Neto. – Curitiba,
 2011.
 85 f.: il., tabs, grafs.

Orientador: Prof º. Sandro José Froehner
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
 de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de
 Recursos
 Hídricos.

4. Agrotóxicos – Aspectos ambientais. 2. Herbicidas – Avaliação.
 3. Avaliação de riscos ambientais. 4. Lisímetro. I. Título. II. Froehner,
 Sandro José. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 628.55



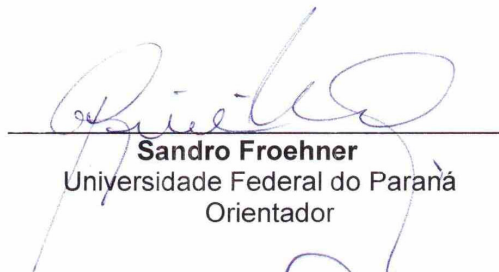
TERMO DE APROVAÇÃO

DANIEL MACEDO NETO

“AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE HERBICIDA UTILIZANDO LISÍMETRO E CONSULTA À SISTEMA ESPECIALISTA”

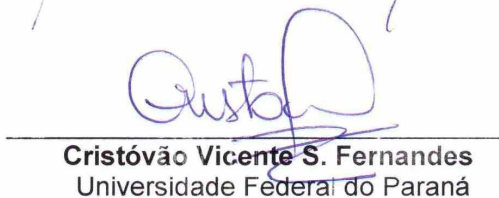
Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

PRESIDENTE:

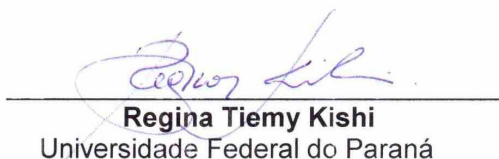


Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná
Orientador

MEMBROS:



Cristóvão Vicente S. Fernandes
Universidade Federal do Paraná



Regina Tiemy Kishi
Universidade Federal do Paraná



Lucília Parron
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Curitiba, 13 de setembro de 2011

Dedico este trabalho aos familiares e amigos que sempre ofereceram apoio e ânimo para o contínuo processo de aprendizado, em especial à minha esposa Darla, ao meu pai Jairo, à minha mãe Ângela, aos meus irmãos Lucas e Maressa, ao amigo Ismael Jr.

Agradeço primeiramente a Deus, Criador de todas as coisas, pelo maravilhoso dom da vida. Agradeço à família motivadora que Deus me deu, à minha esposa Darla, pela paciência e companheirismo, aos meus pais Jairo e Ângela, pela criação, amor e exemplo de como se deve viver a vida. Aos meus irmãos Lucas e Maressa, pela força e alegria que sempre transmitem. À família Rocha, pela acolhida desde os anos de graduação. Aos colegas de trabalho da Ambiotech. Ao professor Sandro Froehner, pelas orientações estratégicas dadas a esta pesquisa. Aos colegas de laboratório: Karina, Luiz Fernando, Felipe e Elisa; pela imensa ajuda que me deram. Ao professor Adilson Pinheiro e ao Vander, por “fazerem chover” sobre o lisímetro do Centro Politécnico. À professora Cynara Cunha pelas dicas finais. Aos demais colegas do DHS, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	OBJETIVOS.....	11
1.1.1	Objetivo Geral.....	11
1.1.2	Objetivos Específicos	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	PESTICIDAS.....	12
2.1.1	Conceituação, Tipos e Usos.....	12
2.1.2	Breve Histórico de Uso de Pesticidas no Brasil.....	13
2.1.3	Os Mais Consumidos	14
2.1.4	Os Ingredientes Ativos 2,4-D e Glifosato.....	16
2.1.5	Comportamento de Pesticidas no Ambiente	19
2.1.5.1	Propriedades Físico-Químicas Mais Utilizadas no Estudo do Transporte de Pesticidas.....	24
2.1.5.2	Equação do Transporte de Massa Unidimensional	26
2.2	LISÍMETRO: DEFINIÇÃO E USOS.....	28
2.3	SISTEMA ESPECIALISTA PARA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE PESTICIDAS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS – SEAGRO.....	30
2.3.1	O Método de Funcionamento e a Programação do SEAGRO	31
2.3.2	Consultando o SEAGRO	34
2.4	AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DECORRENTE DO USO DE PESTICIDAS.....	35
2.4.1	Etapas da Avaliação de Risco Ambiental Segundo a USEPA.....	35
2.4.2	Proposta Simplificada para Avaliação de Risco Ambiental	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	EXPERIMENTO REALIZADO EM LISÍMETRO COM SIMULAÇÃO DE PRECIPITAÇÕES	39
3.1.1	Lisímetro Utilizado	39
3.1.2	Aplicação do Herbicida 2,4-D e Obtenção de Amostras.....	40
3.1.3	Balanço de Massa	42
3.1.4	Aplicação da Equação do Transporte de Massa 1-D	42
3.1.5	Amostragem de Solo do Lisímetro	43
3.2	ANÁLISES LABORATORIAIS.....	43
3.2.1	Amostras de Água	43
3.2.2	Amostras de Solo	44
3.3	SIMULAÇÕES NO SEAGRO	45
3.3.1	Análise de Sensibilidade do SEAGRO	47
3.4	AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	EXPERIMENTO EM LISÍMETRO	49
4.1.1	Aferição de Fluxos.....	49
4.1.2	Perfis de Concentrações do 2,4-D.....	52
4.1.3	Balanço de Massa	57
4.1.4	Equação do Transporte Aplicada ao Experimento em Lisímetro.....	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO LISÍMETRO	62
4.3	CONSULTAS AO SEAGRO.....	64
4.3.1	Análise de Sensibilidade do SEAGRO	65

4.4	QUOCIENTES DE RISCO AMBIENTAL.....	66
4.4.1	Avaliação do Risco para o 2,4-D	66
4.4.2	Avaliação do Risco para o Glifosato	68
4.5	CONSIDERAÇÕES ACERCA DOS RESULTADOS.....	70
5	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS.....	76
	ANEXO I – RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SEAGRO.....	82
	ANEXO II – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ATIVIDADES REALIZADAS	83

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2,4-D	- Ácido 2,4 – diclorofenoxiacético
Al	- Alumínio
AMPA	- Ácido Aminometilfosfônico
C	- Concentração do pesticida
C ₀	- Concentração inicial do pesticida
Ca	- Cálcio
CA	- Concentração no ambiente
CAE	- Concentração ambiental estimada
CAS	- Chemical Abstracts Service
CEA	- Concentração de efeito adverso
cm	- Centímetro
CO	- Carbono orgânico
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	- Capacidade de troca catiônica
DL50	- Dose letal que elimina 50% de uma população
Ds	- Densidade aparente
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
g	- Grama
GTZ	- Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit
GUS	- Groundwater Ubiquity Score
h	- Hora
H	- Hidrogênio
ha	- Hectare (10.000 m ²)
Hg	- Mercúrio
hPa	- Hectopascals (100 Pa)
IAPAR	- Instituto Agrônomo do Paraná
IBAMA	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
K	- Potássio
k	- Constante de reação
Kg	- Quilograma
K _{oc}	- Coeficiente de adsorção pela matéria orgânica
L	- Litro
L _{es}	- Extensão média do escoamento superficial
LRG	- Lysimeter Research Group
m	- Metro
mg	- Miligrama
Mg	- Magnésio
min	- Minuto
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
MO	- Matéria orgânica
P	- Fósforo
PAM	- Produção agrícola municipal
pH	- Potencial hidrogeniônico
PR	- Paraná
Q	- Vazão
QR	- Quociente de risco
SEAB	- Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná
SEAGRO	- Sistema Especialista para Avaliação do Comportamento de Agrotóxicos em Bacias Hidrográficas

SUDERHSA	- Superintendência de Desenvolvimento dos Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
t	- Tempo
$T_{1/2}$	- Tempo de meia vida na água
$TS_{1/2}$	- Tempo de meia vida no solo
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
USEPA	- United States Environmental Protection Agency
VMP	- Valor máximo permitido
μg	- Micrograma

RESUMO

O crescente consumo de agrotóxicos registrado no Brasil nos últimos anos tem contribuído para a produção de excelentes safras. De acordo com estatísticas oficiais, o estado do Paraná é responsável por parcela significativa dessa produtividade no campo. A classe dos herbicidas foi identificada como a mais representativa em termos de consumo oficial no país e no estado do Paraná. Nesse cenário, o conhecimento do transporte e dos riscos ambientais que produtos dessa classe podem gerar se tornaram relevantes. O objetivo principal deste estudo foi avaliar o transporte dos herbicidas mais vendidos no país. Para isso, os seguintes objetivos foram traçados: avaliar concentrações de um ingrediente ativo em águas de infiltração e escoamento superficial utilizando um lisímetro; utilizar o sistema especialista SEAGRO para avaliar o risco ambiental do uso de alguns ingredientes ativos; e comparar os resultados obtidos com índices e indicadores da literatura para verificar a existência de risco ambiental. Os ingredientes ativos Glifosato e 2,4-D foram identificados junto a órgãos públicos como os mais utilizados dentro da classe dos herbicidas. O escoamento superficial e a lixiviação do herbicida 2,4-D foram avaliados em lisímetro instalado em campus da UFPR (Curitiba). O Glifosato foi avaliado em outra pesquisa por metodologia semelhante, também em lisímetro, instalado em solo agrícola do estado de Santa Catarina. O sistema especialista SEAGRO serviu de base para obter informações acerca do destino ambiental dos herbicidas analisados. Os seguintes parâmetros de entrada foram usados do SEAGRO: textura do solo, pH, condições hidrológicas, entre outras. Os resultados obtidos pelos experimentos e pela consulta ao SEAGRO convergiram para um maior risco de contaminação de águas subterrâneas, para um forte efeito do transporte preferencial sob ação da precipitação e para um risco de obtenção de concentrações acima dos limites legais existente apenas nos dias subseqüentes à aplicação dos herbicidas.

Palavras-chave: Agrotóxicos, Lisímetro, Transporte, Sistema Especialista, Risco Ambiental

ABSTRACT

The growing consumption of pesticides in Brazil in the last years has contributed to excellent agricultural production. According the official statistics Paraná state is responsible for a significant portion of the Brazilian farmer production. The herbicides were identified as the more representative class in terms of official consumption in Brazil and also in Paraná. In this context, the knowledge of fate and environmental risk of these products became relevant. The main objective of this study was to assess the transport of best-selling herbicides in Brazil. For this, the following objectives were defined: evaluate active ingredient concentrations in leaching and runoff waters using a lysimeter; consult the SEAGRO Expert System to analyze the environmental risk of active ingredients; and compare the results with the literature guidelines to verify the existence of environmental risk. The active ingredients glyphosate and 2,4-D were identified in public agencies as the most used within the class of herbicides. Runoff and leaching of the herbicide 2,4-D were measured in lysimeter installed inside campus of UFPR (Curitiba). Glyphosate was evaluated in another study by similar methodology, also in lysimeter, installed on agricultural land in Santa Catarina state. The SEAGRO Expert System served as a basis to get information about the fate of herbicides. The following parameters were input in the SEAGRO Expert System: soil texture, pH, hydrological conditions, among others. The results obtained by experiments and by consulting SEAGRO converged to a higher risk of contamination of groundwater, to a strong effect of preferred transport under the action of rainfall and a risk of obtaining concentrations above the legal limit existing only in subsequent days after application of herbicides.

Key-words: Pesticides, Lysimeter, Transport, Expert System, Environmental Risk.

1 INTRODUÇÃO

Os altos índices de produção agrícola atingidos no Brasil demandam o uso intenso de agrotóxicos de variadas composições químicas. Com constante abertura de novas fronteiras, a agricultura intensiva praticada no país vem batendo recordes de produção que, paralelamente, refletem, segundo Mentem (2008), num crescente volume de agrotóxicos comercializados em território brasileiro. A partir de 2008 o Brasil se tornou o maior mercado consumidor de agrotóxicos no mundo, ultrapassando os Estados Unidos (ANDEF, 2009).

O estado do Paraná apresenta notável vocação agrícola sendo responsável por 14,8% e 21,6% da produção nacional em 2008 e 2010, respectivamente (IBGE, 2011). Com relação ao uso de agrotóxicos, o estado apresentou consumo crescente a uma taxa de 5,12% ao ano no período de 1999 a 2007, crescimento este inferior ao do Mato Grosso (5,42%) somente (MENTEM, 2008). Em 2010, o Paraná foi o segundo maior estado consumidor de defensivos agrícolas no país, correspondendo a 15% do consumo nacional.

Segundo Queiroz *et al.* (2011), o grupo dos herbicidas é o mais comercializado no mundo. No Brasil 127.000 toneladas desse grupo foram comercializadas em 2009, sendo os ingredientes ativos Glifosato e 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) os mais comercializados oficialmente no Brasil, com 90.591 toneladas e 9.472 toneladas, respectivamente, vendidas naquele ano (IBAMA, 2010).

A crescente comercialização e uso de agrotóxicos no campo, dentro do modelo de agricultura e *agrobusiness* que predomina no estado do Paraná e no Brasil, possivelmente estão afetando a qualidade do solo e da rede hídrica, superficial e subterrânea, que permeia os extensos cultivos.

Nesse contexto, diferentes ferramentas que possam avaliar e prever o comportamento de agrotóxicos no ambiente devem ser constantemente desenvolvidas, utilizadas, confrontadas e aprimoradas. Tais ferramentas podem consistir em modelos físicos, modelos matemáticos, sistemas especialistas, simuladores; ensaios em escala de laboratório e experimentos em escala de campo (SPADOTTO *et al.*, 2010).

Sistemas especialistas apresentam-se como bancos de dados computacionais de rápida consulta e interatividade, que possibilitam a emissão de conclusões sobre um determinado tema a partir de condições informadas pelo usuário (PY, 2009). Lisímetros são estruturas intermediárias entre os modelos físicos e a escala de campo, que isolam um volume de solo entre a superfície e certa profundidade, permitindo o seu uso em estudos hidrológicos, agrônômicos e ecológicos; segundo o Lysimeter Research Group (LRG, 2008).

Este trabalho apresenta a avaliação do transporte de herbicida utilizando as duas ferramentas citadas: sistema especialista, para verificação do comportamento geral do herbicida no ambiente; e lisímetro, para estudo específico de transporte por infiltração e escoamento superficial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo geral avaliar o transporte do ingrediente ativo 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) por meio de experimento em lisímetro e consulta a sistema especialista.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar concentrações do ingrediente ativo 2,4-D em escoamento superficial e infiltração após simulação de chuvas sobre lisímetro;
- Realizar um balanço de massa para o ingrediente ativo estudado;
- Analisar características do solo do lisímetro relevantes para o transporte de agrotóxicos;
- Comparar resultados com experimento semelhante, que avaliou o transporte do ingrediente ativo Glifosato também em lisímetro;
- Utilizar o sistema especialista SEAGRO para avaliar o risco ambiental do uso dos ingredientes ativos 2,4-D e Glifosato;
- Confrontar os resultados obtidos com índices e indicadores da literatura para verificar a existência de risco ambiental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PESTICIDAS

2.1.1 Conceituação, Tipos e Usos

O termo pesticida possui etimologia grega e remete a substâncias utilizadas para a eliminação de pestes e pragas. O uso do termo agrotóxico é equivalente, sendo este adotado com maior recorrência nas publicações e legislações brasileiras. Pode-se afirmar que ambos os termos remetem a substâncias químicas utilizadas para regular e controlar vários tipos de pragas e ervas daninhas (KAMRIN, 1997).

Na legislação brasileira, o conceito de agrotóxicos e afins é dado pelo decreto 4.074 de 2002:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. (Decreto 4.074 de 2002, art 1º, inciso IV).

Segundo Veiga (2006), foi após a Segunda Guerra Mundial que a necessidade de incrementar a produção agrícola impulsionou o uso de produtos químicos nos cultivos; sendo isso, ainda, forçado pela explosão demográfica mundial e conseqüente necessidade de provisão de alimentos.

Nas práticas agrícolas anteriores à Segunda Guerra Mundial, eram utilizados como pesticidas compostos inorgânicos à base de cobre e arsênio. Já nas décadas que se sucederam a esse evento houve a introdução dos primeiros compostos orgânicos. Com esse tipo de pesticidas, a eficácia no combate a pragas aumentou significativamente, contudo, os riscos ao ambiente e à saúde humana também aumentaram.

Quanto aos tipos de pesticidas utilizados no Brasil e no estado do Paraná, a classificação quanto à ação divide-os basicamente em cinco grandes classes: acaricidas, desenvolvidos para o combate de ácaros; bactericidas, voltados para o combate de bactérias; fungicidas, destruidores de fungos; herbicidas, desenvolvidos

para o combate de ervas daninhas; e inseticidas que possuem ação de combate a larvas, formigas e insetos em geral.

As classes de pesticidas descritas podem ser subclassificadas em grupos químicos. Para os fungicidas, os principais grupos são:

- Etileno-bis-ditiocarbonatos;
- Trifenil estânico;
- Captan;
- Hexaclorobenzeno;

Os principais grupos químicos de herbicidas utilizados são:

- Dipiridílios;
- Glifosato;
- Pentaclorofenol;
- Derivados de ácido fenoxiacético;
- Triazinas;

Para os inseticidas, os principais grupos são:

- Organofosforados;
- Carbonatos;
- Organoclorados;
- Piretróides;

Os bactericidas e acaricidas, juntamente com molusquicidas (agrotóxicos desenvolvidos para ter ação de combate a moluscos), possuem menor expressão em termos de quantidade comercializada (IBAMA, 2010).

2.1.2 Breve Histórico de Uso de Pesticidas no Brasil

O intenso uso de pesticidas, fertilizantes e corretivos é característica base do padrão agrícola de produção estabelecido no pós-guerra. Spadotto *et al.* (2006) reforçam a estreita ligação existente entre a agricultura intensiva moderna e o uso de pesticidas, informando ainda que tal modelo de produção foi difundido para países emergentes num processo conhecido como Revolução Verde.

No Brasil, a introdução de pesticidas organossintéticos teve início em 1943, com a chegada do dicloro-difenil-tricloroetano – DDT. Após a década de 1960, outros ingredientes ativos foram sendo introduzidos nos cultivos brasileiros.

Após cerca de 60 anos da chegada do DDT, o Brasil consome mais de 130 mil toneladas/ano de ingredientes ativos e mais de 300 mil toneladas/ano de produtos comerciais. Nas últimas quatro décadas, o consumo de pesticidas cresceu 700% enquanto que a área de cultivos agrícolas cresceu 78% (SPADOTTO *et al.*, 2006).

A partir de 2008 o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo, ultrapassando os Estados Unidos. Em termos financeiros, naquele ano as vendas totalizaram 7,125 bilhões de dólares no Brasil e 6,6 bilhões de dólares nos Estados Unidos (ANDEF, 2009).

Um panorama geral do consumo de agrotóxicos no Brasil pode ser observado na TABELA 1, compilada junto ao relatório: Produtos Agrotóxicos e Afins Comercializados em 2009 no Brasil – Uma Abordagem Ambiental, publicado pelo IBAMA em 2010.

TABELA 1 - PANORAMA GERAL DO CONSUMO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL EM 2009

CLASSE	CONSUMO (TON)	Nº DE INGREDIENTES ATIVOS	Nº DE MARCAS COMERCIAIS REGISTRADAS
Herbicidas	127.000	90	445
Inseticidas	90.562	93	380
Fungicidas	35.770	87	325
Acaricidas	7.195	23	46

FONTE: IBAMA (2010)

Ainda, segundo o mesmo relatório, o Paraná é o quarto estado em consumo de agrotóxicos no Brasil, ficando atrás do Mato Grosso, São Paulo e Rio Grande do Sul.

2.1.3 Os Mais Consumidos

Com base em dados oficiais do IBAMA e da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Paraná (SEAB), podem ser identificados os ingredientes ativos mais comumente utilizados como herbicidas no Brasil e no Estado do Paraná. Esses dados são obtidos em planilhas eletrônicas que apresentam a marca comercial, o número de registro, a classe de toxicidade e a quantidade do agrotóxico regularmente comercializado para os anos de 2008 e 2010.

Essa triagem revela que o grupo dos herbicidas é o mais utilizado, seguido pelos fungicidas e inseticidas. Como as diversas marcas desses produtos são

comercializadas tanto em grânulos como em fase líquida, as planilhas de controle da SEAB contabilizam as quantidades vendidas em quilogramas ou em litros. A tabela abaixo mostra as quantidades regularmente vendidas em 2008 e em 2010 na regional de Guarapuava, região de importante vocação agrícola no estado do Paraná:

TABELA 2 - CLASSES DE PESTICIDAS COM MAIOR VOLUME DE COMERCIALIZAÇÃO NA REGIÃO DE GUARAPUAVA-PR

CLASSIFICAÇÃO	QUANTIDADE - 2008 (KG)	QUANTIDADE - 2008 (L)	QUANTIDADE - 2010 (KG)	QUANTIDADE - 2010 (L)
Bactericidas	-	8.648	-	4.318
Fungicidas	171.352,3	582.193,2	180.596,22	941.406,64
Herbicidas	212.344,9	1.597.875,8	259.253,98	2.373.888,50
Inseticidas	84.485,37	494.861,73	71.499,67	597.709,93
Acaricidas	-	13.783,3	-	2.751,00

FONTE: SEAB (2011)

Da amostragem acima, é possível observar que os herbicidas correspondem a 57,2% e 59,4% da quantidade de pesticidas comercializada em 2008 e 2010, respectivamente. Dados do Estado do Paraná e do Brasil apresentam a mesma tendência da amostragem exibida na TABELA 2, contribuindo para que a presente pesquisa fosse direcionada para a classe dos herbicidas.

Em nível nacional, o relatório Produtos Agrotóxicos e Afins Comercializados no Brasil em 2009, publicado pelo IBAMA, apontou os dez ingredientes ativos mais consumidos no país:

TABELA 3 – INGREDIENTES ATIVOS MAIS COMERCIALIZADOS NO BRASIL

INGREDIENTE ATIVO	QUANTIDADE CONSUMIDA EM 2009 (TON)	CLASSE
Glifosato e seus sais	90.591	Herbicidas
Cipermetrina	51.909	Inseticidas
Óleo Mineral	19.745	Afins
Óleo Vegetal	13.423	Afins
Enxofre	11.298	Acaricida, Fungicida e Inseticida
2,4-D	9.472	Herbicida
Atrazina	8.180	Herbicida
Metamidofós	5.857	Inseticida e Acaricida
Acefato	4.368	Inseticida e Acaricida
Carbendazim	4.285	Fungicida

FONTE: IBAMA (2010)

O total de herbicidas comercializados no Brasil em 2009 foi de 127.437 toneladas, tornando possível observar a representatividade dos ingredientes ativos

Glifosato e 2,4 – D, com amplo predomínio do primeiro, conforme ilustra a FIGURA 1:

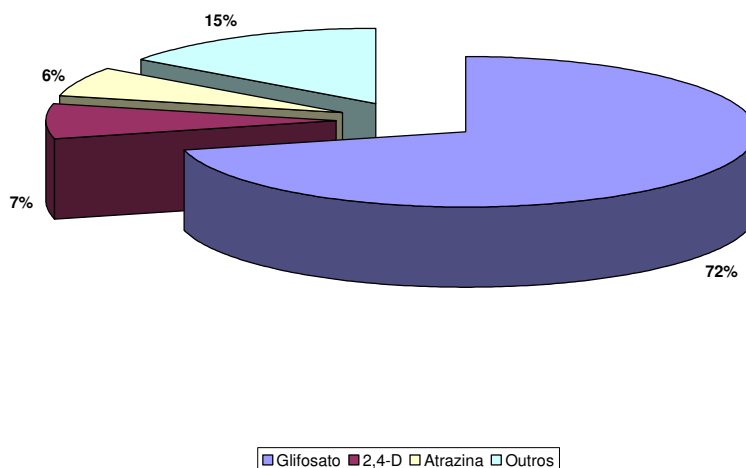


FIGURA 1 – HERBICIDAS MAIS VENDIDOS NO BRASIL EM 2009
FONTE: IBAMA (2010)

Com base na triagem acima, a presente pesquisa se propôs a estudar o transporte dos ingredientes ativos 2,4-D e Glifosato, por serem os herbicidas mais comercializados no Brasil.

2.1.4 Os Ingredientes Ativos 2,4-D e Glifosato

Os dois ingredientes ativos escolhidos para análise específica neste estudo são apresentados primeiramente por meio de informações gerais, sintetizadas na TABELA 4 com base em Garcia (2005), Kraisch (2009) e Amarante Júnior *et al.* (2001).

TABELA 4 - INFORMAÇÕES GERAIS DOS INGREDIENTES ATIVOS 2,4-D E GLIFOSATO

DADOS	2,4-D	GLIFOSATO
Nº CAS	94-75-7	1071-83-6
Nome químico	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	N-(fosfometil) glicina
Nomes comerciais	DMA, DMA 4, BH 2,4-D, U-46	Roundup®, Glyphos BIO, MON 8709
Classe	Herbicida seletivo do grupo do ácido ariloxialcanóico	Herbicida sistêmico derivado da glicina
Classificação toxicológica	Classe I	Classe IV
Nome químico (inglês)	2,4-dichlorophenoxy acetic acid	N-(phosphomethyl) glycine
Aspecto geral	Líquido, coloração escura	Sólido cristalino
Fórmula empírica	$C_8H_6Cl_2O_3$	$C_3H_8NO_5P$
Massa molecular ($g.mol^{-1}$)	221,04	169,07
Densidade ($g.cm^{-3}$)	1,56	0,5
Ponto de ebulição	Degrada antes de evaporar	-
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	139,3	200
Pressão de vapor (Pa)	$5,5 \times 10^{-7}$	Praticamente nula
Solubilidade em água ($mg.L^{-1}$)	23180	12.000
Ponto de degradação ($^{\circ}C$)	200	-

FONTE: GARCIA (2005), KRAISCH (2009) e AMARANTE JÚNIOR *et al.* (2001)

Primeiro herbicida seletivo desenvolvido ainda nos anos 40, o 2,4-D é largamente utilizado para aplicação pré ou pós emergência de plantas infestantes em cultivos de trigo, soja, milho, arroz, cana-de-açúcar e pastagens de braquiária. As formulações à base de sal são absorvidas pelo sistema radicular das plantas e aquelas à base de éster são absorvidas pelas folhas. Em ambos os casos o 2,4-D flui pelo xilema e floema das plantas (DOW AGROSCIENCES, 2009).

O 2,4-D é o mais tóxico dentre os ingredientes ativos selecionados para este estudo, podendo em mamíferos, atacar o fígado, o sistema nervoso central e o coração (VIEIRA *et al.*, 1999). A DL_{50} do 2,4-D pela via oral é de $370 mg.kg^{-1}$ em coelhos e de $1.400 mg.kg^{-1}$ em camundongos. Apresenta tempo de meia vida de 4,6 a 17,2 dias no solo e de 4,5 a 7 dias na água (PINHEIRO *et al.*, 2011).

É avaliado como altamente transportável, muito persistente e muito tóxico para organismos aquáticos. É pouco tóxico para organismos do solo e para aves e abelhas (IBAMA, 2010).

O Glifosato é um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente, que vem sendo amplamente utilizado desde 1971, sob três tipos: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio e glifosato-trimesiun. É um organofosfato que age em diversos sistemas enzimáticos das plantas, inibindo o metabolismo de aminoácidos, matando lentamente as ervas daninhas (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2001).

Nos cultivos brasileiros é muito utilizado em lavouras de soja, milho, fumo, arroz irrigado, e também em culturas florestais como pinus e eucalipto.

Testes em ratos mostraram DL_{50} de 4.230 mg.kg^{-1} , revelando aparentemente uma toxicidade aguda baixa. Contudo, Amarante Júnior *et al.* (2001) apontam que as formulações encontradas no mercado contêm componentes que podem elevar a toxicidade, como exemplo citam o uso de surfactantes como as etilaminas (usadas com a finalidade de evitar a formação de gotas). Essas etilaminas causam irritações nos olhos, sistema respiratório e pele, sendo tóxicas para a ictiofauna. A dose diária aceitável do Glifosato é de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ sendo esse ingrediente ativo irritante ocular e dérmico, podendo causar danos hepáticos, renais e síndrome tóxica quando ingerido em altas doses.

No ambiente, o Glifosato é de rápida adsorção ao solo não sendo muito provável sua lixiviação. O ingrediente ativo livre no solo é rapidamente degradado a CO_2 pela atividade microbiana, sendo que a porção adsorvida degrada mais lentamente - tempo de meia vida entre 222 e 835 dias no solo - do que a fração não adsorvida - tempo de meia vida entre 6 e 9 dias no solo (ARAÚJO *et al.*, 2003). Em águas a detecção do Glifosato geralmente não ocorre justamente pela dificuldade de separação do composto (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2001), que apresenta tempo de meia vida de 35 a 38 dias nesse compartimento ambiental (PRATA, 2002).

Merece destaque o metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA) que é produto da degradação do Glifosato (por clivagem) no solo de acordo com a via de degradação mais citada na literatura (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2001; MOURA, 2009). O AMPA apresenta meia vida de 119 a 958 dias no solo e DL_{50} de 8.300 mg.kg^{-1} sendo muito mais persistente que o próprio Glifosato, cuja fração não adsorvida possui meia vida de 6 a 9 dias (MOURA, 2009).

Abaixo são apresentadas as estruturas moleculares dos dois ingredientes ativos em estudo:

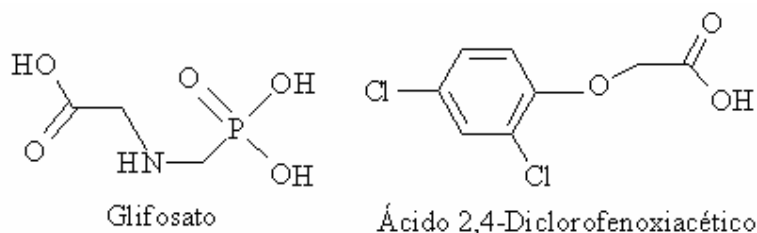


FIGURA 2 – ESTRUTURAS MOLECULARES DOS INGREDIENTES ATIVOS EM ESTUDO
FONTE: KAMRIN (1997)

Alguns padrões ambientais para agrotóxicos foram difundidos pela legislação ambiental brasileira na última década (TABELA 5). A Portaria nº. 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece padrões de potabilidade da água para consumo humano. A Resolução CONAMA nº. 357/2005 trata da classificação dos corpos d'água superficiais e dá diretrizes para o enquadramento e lançamento de efluentes, trazendo valores de referência para os ingredientes ativos em estudo. Para águas subterrâneas, a Resolução CONAMA nº. 396/2008 apresenta alguns padrões de concentração de 29 agrotóxicos incluindo o 2,4-D e o Glifosato.

TABELA 5 - LIMITES LEGAIS DE CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

REFERÊNCIA LEGAL		LIMITES PARA O 2,4-D	LIMITES PARA O GLIFOSATO
Portaria nº. 518/2004 – Ministério da Saúde	Potabilidade	30,0 µg.L ⁻¹	500,0 µg.L ⁻¹
Resolução CONAMA nº. 357/2005	Água doce - Classe 1	4,0 µg.L ⁻¹	65,0 µg.L ⁻¹
	Água doce – Classe 3	30,0 µg.L ⁻¹	280,0 µg.L ⁻¹
	Água salobra – Classe 1	10,0 µg.L ⁻¹	-
Resolução CONAMA nº. 396/2008	Uso consumo humano	30,0 µg.L ⁻¹	500,0 µg.L ⁻¹
	Uso dessedentação de animais	-	280,0 µg.L ⁻¹
	Uso irrigação	0,04 a 0,13 µg.L ⁻¹	-
	Uso recreação	100,0 µg.L ⁻¹	200,0 µg.L ⁻¹

FONTE: PORTARIA MS 518/2004, RESOLUÇÕES CONAMA 357/2005 e 396/2008

A título de comparação, o limite nacional praticado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para águas de consumo humano é de 70 µg.L⁻¹ e 700,0 µg.L⁻¹ para 2,4-D e Glifosato, respectivamente; sendo que nos estados americanos esses limites podem ser mais restritivos (USEPA, 2011).

2.1.5 Comportamento de Pesticidas no Ambiente

O comportamento de pesticidas é afetado principalmente por processos que envolvem, em linhas gerais, sorção (absorção, adsorção, dessorção), transformação (decomposição e degradação) ou propriamente transporte (volatilização, deriva, lixiviação, escoamento superficial); além de composições entre esses mecanismos (SPADOTTO, 2002).

Prata (2002) apresentou uma abordagem mais detalhada para o estudo do comportamento de pesticidas no ambiente, subdividindo o tema conforme apresentado no organograma a seguir (FIGURA 3). Segundo esse autor, a retenção,

a transformação e o transporte são os temas centrais para o estudo do comportamento de pesticidas no ambiente.

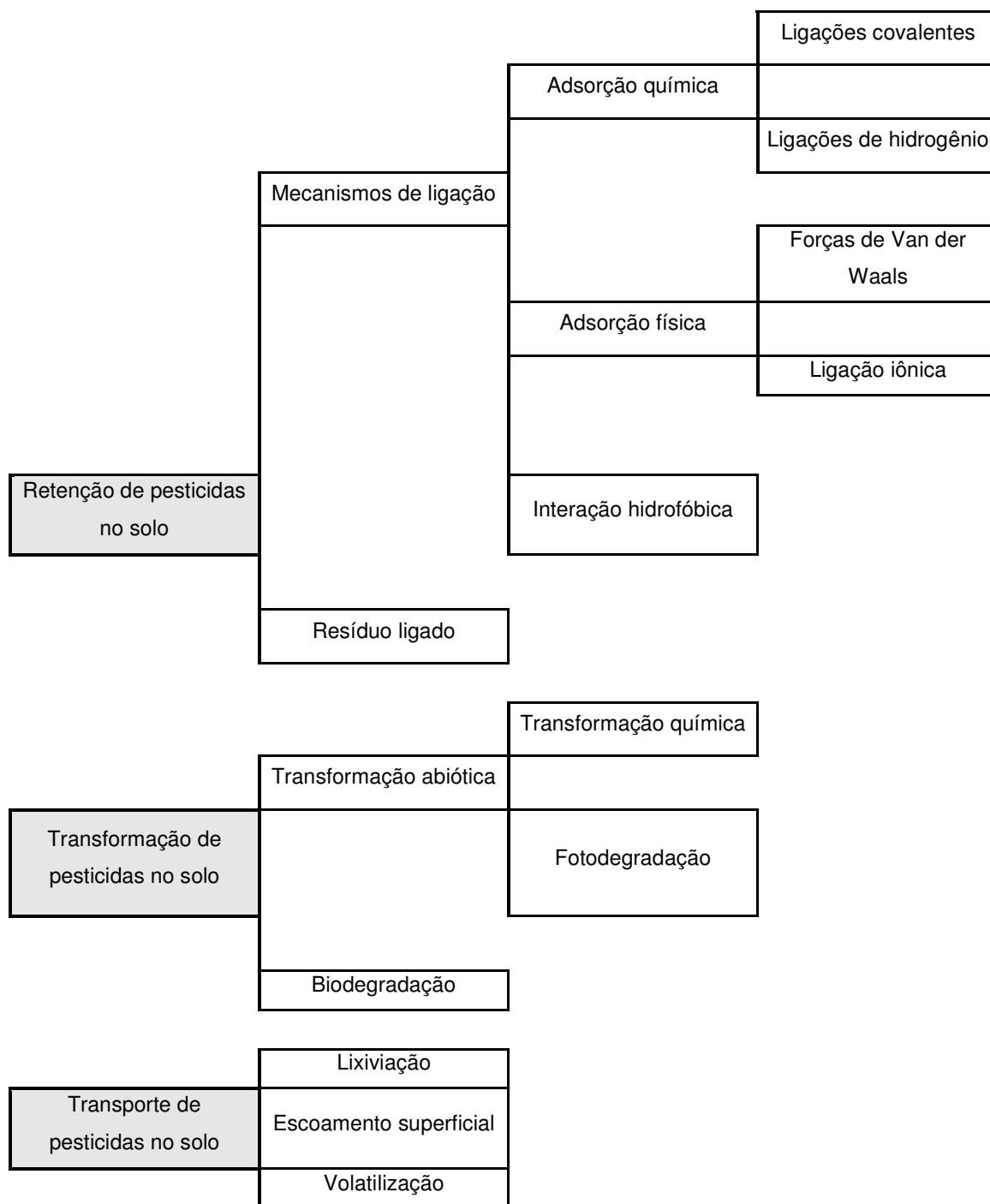


FIGURA 3 - PROCESSOS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO DE PESTICIDAS NO AMBIENTE (PRATA, 2002)

A retenção é o processo que retarda e pode chegar a impedir o movimento das moléculas no perfil de solo, podendo ocorrer por diferentes mecanismos de ligação e pela forma de resíduo-ligado (não disponível). Entre os mecanismos de

ligação, que traduzem a maneira como o pesticida se liga a outro componente do ambiente, pode-se citar a adsorção química, a adsorção física e a interação hidrofóbica.

A adsorção química resulta de interações a pequenas distâncias e é caracterizada por ocorrer em tempos relativamente curtos, envolvendo elevadas energias de sorção. Pode ocorrer por ligações covalentes, que são as ligações químicas mais fortes e se formam pelo compartilhamento de um par de elétrons; ou por ligações de hidrogênio, que são polares e ocorrem quando o hidrogênio se liga covalentemente a um átomo eletronegativo como o cloro, por exemplo.

A adsorção física apresenta baixa energia de sorção e ocorre quando os pesticidas dipolares são atraídos para a superfície do meio adsorvente. Pode ocorrer por forças de Van der Waals, que surgem da flutuação na distribuição de elétrons e conseqüente atração gerada por dipolos; ou por ligações iônicas (eletrostáticas), que se formam a partir de dois íons com cargas opostas.

Ainda como mecanismo de ligação, a interação hidrofóbica apresenta-se fundamental para o estudo do destino de pesticidas hidrofóbicos e não iônicos, ao ser uma medida da afinidade da molécula orgânica pela fração orgânica do solo. Maiores retenções são esperadas para pesticidas com características hidrofóbicas.

Além da retenção por mecanismos de ligação, já citados acima, Lerch *et al.* (1997) citam a retenção de pesticidas por resíduo ligado. O resíduo ligado é formado pelas ligações químicas ou físicas entre a molécula do pesticida e o solo, e tem sido detectado em todas as classes de pesticidas, em quantidades que oscilam de 20% a 70% da calda aplicada (NAKAGAWA; ANDRÉA, 2000). Torna indisponível a molécula do pesticida no solo, e é caracterizado quando o resíduo formado não é passível de extração sem que sejam alteradas a natureza da molécula do pesticida e a natureza da matriz (solo, plantas ou animais).

A matéria orgânica é apontada como principal fator responsável pela formação de resíduos ligados, que podem ser liberados pela ação de microorganismos e processos químicos, tornando novamente o pesticida disponível no ambiente.

Seguindo o organograma apresentado na FIGURA 3, além da retenção, os pesticidas podem passar por processos de transformação (ou degradação) no solo. Entende-se a transformação como a alteração da estrutura molecular, que pode ser total e gerar CO₂, H₂O e íons minerais num processo chamado mineralização; ou

parcial, gerando metabólitos (metabolização). A transformação pode ser abiótica, ocorrendo por mecanismos físicos e químicos do ambiente; ou biótica, ocorrendo pela ação do metabolismo dos microorganismos do solo.

Os mecanismos de transformação abiótica envolvem a transformação química, cujo principal processo é a hidrólise; e a fotodegradação, que ocorre quando da sensibilização fotoquímica do pesticida em relação à radiação solar com faixa de comprimentos de onda entre 290 nm e 450 nm, o que é mais comum ocorrer na superfície do solo e nas folhas das plantas.

A biodegradação, ou transformação biótica, é o processo de transformação predominante sobre pesticidas (LIEBICH *et al.*, 1999). Sob a ação direta ou indireta de microorganismos do solo os processos mais relevantes são: a) catabolismo – o pesticida age como fonte de energia e/ou nutrientes para o crescimento dos microorganismos; b) cometabolismo – o pesticida é transformado por reações metabólicas, mas não é fonte primária de energia e/ou nutrientes para os microorganismos; c) conjugação – a molécula do pesticida ou de um de seus metabólitos se combina com compostos do solo formando um conjugado mais polar e mais solúvel; d) acúmulo – a molécula do pesticida é incorporada ao microorganismo sem transformação; e) efeitos secundários – ocorrem quando alterações de pH, potencial redox, entre outras, são induzidas pela atividade microbiana gerando transformação do pesticida.

Por fim, mecanismos propriamente de transporte são de grande relevância para o estudo da interação de pesticidas com o ambiente. A lixiviação de pesticidas é o processo de movimentação vertical destes compostos no solo, acompanhando o fluxo de água. Oriunda de precipitações, a água se movimenta para dentro do solo por ação da gravidade e da capilaridade, sendo este o conceito de infiltração em hidrologia física. Quando a infiltração leva consigo moléculas de agrotóxicos ocorre a lixiviação, que pode atingir os aquíferos. Segundo Pang *et al.* (2000), a lixiviação é o principal processo de transporte das moléculas não voláteis e solúveis em água.

O escoamento superficial começa a fluir sob a superfície do solo quando é superada a capacidade de infiltração do terreno, podendo ser uma importante via de carreamento de pesticidas e outras substâncias para córregos e rios. Taxa de aplicação, propriedades do pesticida e do solo, precipitação e infiltração, são fatores que interferem na concentração do pesticida e na distância que ele é transportado.

Destaca-se que esse transporte pode se dar tanto sorvido às partículas do solo como livre na solução do solo (PRATA, 2002).

A volatilização ocorre quando há passagem do pesticida das plantas, solo ou água para o estado gasoso na atmosfera. A tendência de um pesticida passar para o estado gasoso é indicada pela sua pressão de vapor, contudo, é importante citar que quando o pesticida está ligado à superfície do solo a pressão de vapor não deve ser usada para avaliar o transporte. Nesse caso fatores como umidade, concentração inicial, pH e, principalmente, a temperatura e a ocorrência de ventos, controlam a liberação do pesticida. A deriva ocorre quando, no momento da aplicação na lavoura, as gotículas apresentam desvio de trajetória e não atingem o cultivo, o que está relacionado ao tamanho das gotas e às condições técnicas e ambientais de aplicação (CUNHA, 2008).

Conforme citam Prata e Lavorenti (2000), além de Kraisch (2009), os principais processos de transporte de pesticidas no ambiente são a lixiviação, o escoamento superficial e a volatilização, dependentes tanto de fatores externos aos pesticidas (características do solo, relevo, clima, vegetação ciliar) quanto de propriedades internas (solubilidade, tempo de meia vida, coeficiente de adsorção em matéria orgânica, constante de Henry, especiação, entre outros).

A matéria orgânica do solo é o principal fator determinante na contaminação deste compartimento ambiental (PRATA; LAVORENTI, 2000). A sorção de pesticidas hidrofóbicos (pouco solúveis) aumenta com o aumento da concentração de carbono orgânico no solo. Por outro lado, se a solubilidade do pesticida é alta, ele tende a ser encontrado no compartimento água.

Os processos que afetam o comportamento de pesticidas no ambiente, descritos neste item, ocorrem no perfil do solo conforme ilustra a FIGURA 4.



FIGURA 4 – PRINCIPAIS PROCESSOS ATUANTES SOBRE PESTICIDAS NO AMBIENTE
 FONTE: O autor (2011)

2.1.5.1 Propriedades Físico-Químicas Mais Utilizadas no Estudo do Transporte de Pesticidas

Diversos coeficientes, constantes ou índices têm sido utilizados como indicadores da tendência de transporte de contaminantes ambientais. Para pesticidas os mais usados são: coeficiente de adsorção pela matéria orgânica, tempo de meia vida, índice de GUS, solubilidade em água, constante de Henry, especiação, pluviosidade anual e porosidade do solo (MATALLO *et al.*, 2003; KRAISCH, 2009). Prata (2002) cita a solubilidade em água, a pressão de vapor, o coeficiente de partição octanol-água, a constante de ionização ácido ou base e a constante da lei de Henry, como as principais propriedades físico-químicas relacionadas ao comportamento ambiental de pesticidas.

A TABELA 6 a seguir apresenta uma relação com alguns dos indicadores citados acima, exibindo as faixas de valores de referência para maior tendência de contaminação de águas subterrâneas de acordo com Filizola *et al.* (2005).

TABELA 6 - PRINCIPAIS INDICADORES DO TRANSPORTE DE PESTICIDAS PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SEUS VALORES DE REFERÊNCIA

INDICADOR	VALOR DE REFERÊNCIA
Coeficiente de adsorção pela matéria orgânica (K_{oc})	< 300 – 500 (mL/g)
Tempo de meia-vida no solo ($TS_{1/2}$)	> 2 – 3 semanas
Tempo de meia-vida na água ($T_{1/2}$)	> 25 semanas
Índice de GUS	< 1,8 – não sofre lixiviação 1,8 < GUS < 2,8 – faixa de transição GUS > 2,8 provável lixiviação
Solubilidade em água	> 30 mg/L
Constante da Lei de Henry	< 10^{-2} Pa.m ³ /mol
Especiação	5 < pH < 8
Pluviosidade anual	> 250 mm
Porosidade do solo	-
Presença de aquífero não confinado	-

FONTE: FILIZOLA *et al.* (2005)

O índice de GUS – *Groundwater Ubiquity Score*, calculado pela EQUAÇÃO 1, foi desenvolvido por Gustafson em 1989 para avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas.

$$GUS = \log TS_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Para águas superficiais, foi desenvolvido o método de Goss (1992), que classifica o potencial de contaminação em alto, médio e baixo, em função do transporte do ingrediente ativo associado a sedimentos e dissolvido em água, conforme ilustra a TABELA 7 modificada por Filizola *et al.* (2005).

TABELA 7 - PARÂMETROS DO MÉTODO DE GOSS (1992)

$TS_{1/2}$ (DIAS)	K_{OC} (mL.g ⁻¹)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (µg.mL ⁻¹)
Alto potencial de transporte associado ao sedimento		
≥ 40	≥ 1.000	-
≥ 40	≤ 500	≤ 0,5
Baixo potencial de transporte associado ao sedimento		
≤ 1	-	-
≤ 2	≤ 500	-
≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
≤ 40	≤ 500	≥ 0,5
≤ 40	≤ 900	≥ 2
Alto potencial de transporte dissolvido em água		
> 35	< 100.000	≥ 1
-	≤ 700	10 ≤ solubilidade ≤ 100
Baixo potencial de transporte dissolvido em água		
≤ 1	≥ 1.000	-
< 35	-	< 0,5
-	≥ 100.000	-

FONTE: FILIZOLA *et al.* (2005)

Destaca-se que o potencial de contaminação é classificado como médio quando o pesticida não se encaixa em nenhuma das classes da TABELA 7.

O tempo de meia-vida no solo ou na água ($TS_{1/2}$ ou $T_{1/2}$) expressa o tempo em que 50% da concentração do pesticida aplicado se encontra dissipada no ambiente. Deve-se atentar para o fato de que esse conceito muitas vezes se refere somente ao tempo de meia vida do composto inicial, não considerando a concentração dos metabólitos ou subprodutos gerados, os quais podem apresentar toxicidade distinta daquela do composto inicial.

A constante de adsorção pela matéria orgânica (K_{oc}) expressa a partição do pesticida na fração orgânica do solo, sendo, portanto, um coeficiente de partição do pesticida entre solo-água corrigido pela matéria orgânica do solo (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006).

Destaca-se, por fim, que a solubilidade em água refere-se à máxima concentração da molécula pura que pode ser solubilizada em água, a uma determinada temperatura. Pesticidas altamente solúveis tendem a apresentar baixos coeficientes de sorção em solos em razão da baixa afinidade com os colóides do solo (PRATA, 2002). A constante da lei de Henry, razão entre a pressão parcial na interface ar-água e a concentração nessa mesma interface, representa uma medida da partição ar-líquido, sendo indicadora do potencial de volatilização de um pesticida. Valores menores do que 10^{-7} atm.m³.mol⁻¹ indicam baixa volatilidade, enquanto que valores maiores do que 10^{-3} atm.m³.mol⁻¹ indicam volatilização extremamente importante, segundo Lyman *et al.* (1982).

2.1.5.2 Equação do Transporte de Massa Unidimensional

Com base no princípio da conservação da massa do soluto, o transporte de contaminantes na água ou em meios porosos pode ser expresso por meio de equações diferenciais. O fluxo de massa no transporte 1-D (unidimensional) de um soluto é determinado pela soma dos fluxos advectivo, difusivo, dispersivo e pelas contribuições de decaimento (MARTINS, 2010).

O princípio da conservação da massa do soluto pode ser expresso matematicamente pela equação da continuidade:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial(uC)}{\partial x} - \frac{\partial(vC)}{\partial y} - \frac{\partial(wC)}{\partial z} \pm R \quad (2)$$

Onde: C é a concentração do soluto; u , v e w são as velocidades nas direções x , y e z , respectivamente; R descreve outras reações de produção ou consumo no interior do volume de controle $\Delta x \Delta y \Delta z$. A variação por unidade de tempo da massa do soluto dentro do volume de controle é igual ao fluxo de entrada menos o fluxo de saída, mais (ou menos) a massa resultante das reações de produção ou consumo no interior do volume de controle.

Com base na Lei de Fick, a qual enuncia que o fluxo difusivo de um contaminante é proporcional ao gradiente de concentrações e ocorre no sentido contrário ao gradiente, a equação do transporte contendo os balanços de fluxo advectivo e difusivo pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial x} + \frac{\partial(vC)}{\partial y} + \frac{\partial(wC)}{\partial z} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \pm R \quad (3)$$

Simplificando para o transporte unidimensional na direção vertical (z), a EQUAÇÃO 3 fica resumida a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{w \partial(C)}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm R \quad (4)$$

Para resolver a EQUAÇÃO 4 existem diversas soluções numéricas e também analíticas, adaptadas ao nível das simplificações assumidas (MARTINS, 2010; FREIJER *et al.*, 1997; BELTMAN *et al.* 1996). Uma dessas possíveis soluções (EQUAÇÃO 5) pode ser encontrada em Fischer *et al.* (1979), sendo concebida para transporte advectivo-difusivo, contaminante não conservativo, fonte pontual e instantânea de propagação do poluente. As seguintes condições iniciais são assumidas: $C(z=0, t=0) = M \delta(z)$ e $C(z \neq 0, t=0) = 0$.

$$C(z, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{(z - wt)^2}{4Dt} - kt \right\} \quad (5)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do poluente; D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção do transporte; z é a posição; t é o tempo; k é a constante de reação dos processos de consumo; w é a velocidade na direção z ; M é a massa e $\delta(z)$ é a função Delta de Dirac (função pulso).

Martins (2010) apresenta uma solução para o transporte em meios porosos, saturados e homogêneos; válida, entretanto, para fonte de propagação do poluente

contínua. As seguintes condições iniciais e de contorno foram assumidas: $C(z=0)=C_0$; $C(z \neq 0, t=0) = 0$; e $C'_z(z=\infty)=0$.

$$C(z,t) = \frac{C_0}{2} \left[\exp\left(\frac{z}{2D}(w-U)\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{z-Ut}{R_d}}{2\sqrt{\frac{Dt}{R_d}}}\right) + \exp\left(\frac{z}{2D}(w+U)\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{z+Ut}{R_d}}{2\sqrt{\frac{Dt}{R_d}}}\right) \right] \quad (6)$$

Onde: $U = \sqrt{w^2 + 4kD}$; erfc é a função erro complementar; R_d é o fator de retardamento.

O fator de retardamento é uma razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação (MARTINS, 2010). Para solutos reativos, $R_d > 1$ e para solutos não reativos $R_d = 1$.

O fator de retardamento pode ser calculado pela EQUAÇÃO 7:

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{\Theta} K_d \quad (7)$$

Onde: ρ é a massa específica do solo; Θ é o teor de umidade do solo; e K_d é a constante de distribuição do contaminante entre a fase sólida e líquida (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006).

2.2 LISÍMETRO: DEFINIÇÃO E USOS

Segundo LRG (2008), os primeiros conceitos definiam lisímetro como um dispositivo que isola um volume de solo entre a superfície e certa profundidade, que inclui coletores para água de infiltração em seu fundo. Faria *et al.* (2006) definem os lisímetros como tanques enterrados no solo, preenchidos com solo, que têm sido utilizados para medir os componentes do balanço de água no sistema solo-planta-atmosfera, principalmente evapotranspiração e infiltração.

Segundo a definição de Abouklad, citada por Machado (1996), "*lisímetros são containers preenchidos com solo, localizados no campo para representar o meio, com superfícies vegetadas (culturas ou grama) ou não, para determinação da evapotranspiração das culturas em crescimento ou cultura de referência, ou para determinar a evaporação do solo sem cobertura*".

Entretanto, por manterem a mesma seqüência de horizontes do solo e o mesmo tipo de vegetação ou cultura do entorno, os lisímetros constituem-se em

estruturas propícias para medição de diversas variáveis sob tratos culturais e condições climáticas específicas; o que permitiu que esses dispositivos fossem adaptados para um campo maior de estudos, envolvendo águas subterrâneas, experimentos com traçadores, balanço de nutrientes, entre outros (LRG, 2008).

Existem diversas variações construtivas de lisímetros sendo que alguns possuem sistema de pesagem para aferição da evapotranspiração por balanço hídrico. Machado e Matos (2001) e Cunha & Wendland (2005) dividem os lisímetros em duas categorias: os de pesagem (mecânica, hidráulica, eletrônica ou de flutuação) e os não pesáveis.

Quanto ao mecanismo de coleta, os lisímetros podem ser gravimétricos (de drenagem), que coletam a água que flui pela ação da gravidade; ou de sucção, que por meio de sondas, coletam a solução do solo pela criação de uma pressão menor que a existente no solo. Quanto ao preenchimento, os lisímetros podem conter solo monolítico (estruturado, sem deformações), ou desestruturado (deformado, com reconstrução do perfil). Ainda, uma última classificação divide os lisímetros em não conectados e conectados com o aquífero freático, que por sua vez pode apresentar nível constante ou variável (LRG, 2008).

Os lisímetros de drenagem são os mais utilizados devido à simplicidade de operação, contudo não são recomendados para obtenção de evapotranspiração em períodos diários (SILVA *et al.*, 1999).

Para medições mais precisas de evapotranspiração em campo, são utilizados lisímetros equipados com mecanismos de pesagem (ALLEN *et al.*, 1991). As células de carga estão entre os mecanismos de pesagem mais modernos, ao medirem continuamente a corrente elétrica que se altera em função das deformações causadas pela variação da massa sustentada (PEREIRA *et al.*, 2002; CRUZ, 2005).

Em relação ao uso de lisímetros para avaliação do comportamento de agrotóxicos, os estudos conduzidos por Matallo *et al.* (2003) utilizaram tais estruturas para avaliação da lixiviação dos herbicidas Diuron e Tebutiuron sobre latossolos e neossolos em área de recarga do aquífero Guarani em Ribeirão Preto-SP. Castro *et al.* (2008), avaliaram a lixiviação do inseticida Thiamethoxam sobre latossolos e argissolos na região de Lavras-MG. Queiroz *et al.* (2011) conduziram experimento com simulação de chuva sobre lisímetro instalado em área agrícola do

município de Lontras-SC, avaliando o transporte do herbicida Glifosato por escoamento superficial e lixiviação.

Lisímetros são também utilizados para calibração de diversos modelos de lixiviação, como o LEACHP; e sistemas especialistas sofisticados como o LeachXS[®], que possui em seu banco de dados condições de representar o comportamento ambiental de mais de 600 compostos (LEACHXS, 2011). Oliver *et al.* (1998) compararam resultados de lixiviação de atrazina em lisímetro com as previsões do modelo LEACHP para solo arenoso na Inglaterra, obtendo resultados satisfatórios.

2.3 SISTEMA ESPECIALISTA PARA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE PESTICIDAS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS – SEAGRO

Visando auxiliar na previsão do comportamento de diferentes pesticidas em diversas condições de clima e solo, Garcia (2005) desenvolveu um sistema computacional com regras formuladas ou adaptadas que podem ser aplicadas às características fisiográficas e climáticas do estado do Paraná, o SEAGRO.

O sistema foi desenvolvido a partir da ferramenta visual Expert SINTA versão 1.1b, de domínio público, criada pelo Laboratório de Inteligência Artificial da Universidade Federal do Ceará para a produção de sistemas especialistas a partir de variáveis, objetivos (variáveis de entrada), interfaces (perguntas a serem feitas) e regras.

Os sistemas especialistas gerados no Expert SINTA apresentam a seguinte arquitetura:

- Base de conhecimentos – é a informação de fatos e regras que o programador utiliza, representada computacionalmente e implementada na linguagem de programação orientada a objetos Borland Delphi;
- Editor de bases – é o meio pelo qual o software permite a implementação das bases desejadas;
- Máquina de inferência – é a parte do sistema especialista responsável pelas deduções sobre a base de conhecimentos;
- Banco de dados global – são as evidências apontadas pelo usuário do sistema especialista durante a consulta.

Para o SEAGRO, foram criadas 379 regras de programação, a partir de 56 variáveis, das quais 19 apresentam interface direta com o usuário (GARCIA, 2005).

De modo geral, a lógica do SEAGRO parte do conhecimento de quatro características inerentes aos pesticidas (BLUME & AHLSDORF, 1993):

- Solubilidade em água;
- Força de ligação pelo húmus e argila do solo sob diferentes pHs (adsorção);
- Constante de Henry; e
- Degradabilidade por micróbios;

Valores numéricos para tais características estão contidos na base de conhecimentos do SEAGRO, cabendo ao usuário, portanto, informar o pesticida e as características do solo e da região em estudo, obtendo como saídas do sistema:

- A avaliação da adsorção do pesticida no solo;
- O nível de eliminação por volatilização ou degradação no solo;
- O risco de acúmulo na zona rotífera;
- O risco de contaminação de águas subterrâneas;
- Recomendações de uso para o pesticida avaliado;

2.3.1 O Método de Funcionamento e a Programação do SEAGRO

Inicialmente, pode-se afirmar que o SEAGRO parte do conhecimento de características inerentes aos pesticidas que são conhecidas e divulgadas pelos fabricantes das formulações comerciais; são elas: solubilidade em água, força de ligação pelo húmus e argila no solo, volatilidade e degradabilidade por micróbios em solo normal, arado e fértil.

Características do solo tais como textura, teor de húmus, densidade e pH; e características climáticas como temperatura e balanço hídrico são também de conhecimento necessário para utilizar o sistema. A autora definiu como variáveis objetivos as saídas do programa citadas acima, classificadas conforme a TABELA 8:

TABELA 8 - VARIÁVEIS OBJETIVOS DO SEAGRO

VARIÁVEL	CLASSES
Avaliação da adsorção do pesticida no solo	Nula; muito fraca; fraca; média; forte e muito forte
Nível de eliminação por volatilização ou degradação no solo	Nulo; muito fraco; fraco; médio; forte; muito forte
Risco de acúmulo na zona rotífera	Nulo; muito fraco; fraco; médio; forte; muito forte
Risco de contaminação de águas subterrâneas	Nulo; muito fraco; fraco; médio; forte; muito forte
Recomendações de uso para o pesticida avaliado	Extremamente possível; muito possível; possível; dificilmente possível; não possível; análises de laboratório devem ser realizadas

FONTE: GARCIA (2005)

As características inerentes aos pesticidas foram agrupadas em classes de valores conforme correspondência apresentada na TABELA 9:

TABELA 9 - ATRIBUIÇÃO DE VALORES PARA AS VARIÁVEIS AVALIADAS PELO SEAGRO

VARIÁVEL	CLASSES	CORRESPONDÊNCIA	
Solubilidade	0 a 5	Valor no SEAGRO	Mg.L ⁻¹ a 20°C
		0	< 0,1
		1	0,1 – 1,0
		2	1 – 10
		3	10 – 100
		4	100 – 1000
Força de ligação	0 a 5	5	> 1000
		Valor no SEAGRO	Kd
		0	< 0,5
		1	0,5 – 50
		2	50 – 150
		3	150 – 500
Degradação	1 a 5	4	500 – 5000
		5	> 5000
		Valor no SEAGRO	Anos ou semanas
		1	> 3 anos
		2	1- 3 anos
		3	18 semanas – 1 ano
Volatilização	1 a 4	4	6 – 18 semanas
		5	< 6 semanas
		Valor no SEAGRO	Constante da Lei de Henry
		1	< 4×10^{-6}
		2	4×10^{-6} - 4×10^{-4}
		3	4×10^{-4} – 0,04
		4	> 0,04

FONTE: GARCIA (2005)

Para a avaliação da volatilização, quando não foi possível obter a constante da Lei de Henry, foi utilizada a pressão de vapor em hPa a 20-25°C na correspondência de (1) para a faixa de pressão < 0,001; (2) para a faixa 0,001-100; (3) 100 – 5000 e (4) > 5000. Ainda, a influência do pH recebeu valores entre -1 e 1, sendo +1 para o extremo onde a força de ligação é acentuada para pHs altos e -1 para o extremo onde a força de ligação é acentuada em pHs baixos; 0 corresponde a não influência do pH sobre a força de ligação.

De posse dos dados de entrada agrupados em classes conforme a TABELA 9, cada variável objetivo é avaliada considerando dados de entrada fornecidos pelo usuário. Diversas tabelas auxiliares de consulta foram desenvolvidas por Blume e Ahlsdorf (1993) e adaptadas ou ajustadas por Garcia (2005) atribuindo valores para, por exemplo, influência da textura na força de ligação de pesticidas com o solo,

geralmente, com valores entre 0 a 5 (0 para o extremo de influência nula e 5 para o extremo de influência muito forte).

A força de ligação (adsorção) foi avaliada pelo SEAGRO com base em três subavaliações: influência da quantidade de húmus, da textura do solo e do pH.

A quantidade de húmus foi avaliada de acordo com o sistema de cores de Munsell (CAMPOS, 2001), que relaciona a cor do solo com valores entre 2 (negro) e 7 (cinza muito claro). Para os solos paranaenses, Garcia (2005) propôs a consulta à composição mineral do solo (informada pelo usuário) para corrigir valores do referido sistema de cores.

A influência dos teores de areia, silte e argila na força de ligação de pesticidas com o solo também foi escalonada entre 0 e 5 por Blume e Ahlsdorf (1993) e o pH, de acordo com esses autores, pode influenciar em ± 1 a pontuação final da força de ligação, que é dada pela soma dos valores (de 0 a 5) de influência da quantidade de húmus e da textura. Nessa soma final, valores acima de 5 permanecem 5 e valores abaixo de 0 permanecem com o valor 0.

A avaliação final da força de ligação é então apresentada ao usuário de acordo com os seguintes resultados possíveis: $0 \leq \text{força} < 0,5$ – nula; $0,5 \leq \text{força} < 1,5$ – muito fraca; $1,5 \leq \text{força} < 2,5$ – fraca; $2,5 \leq \text{força} < 3,5$ – média; $3,5 \leq \text{força} < 4,5$ – forte; $4,5 \leq \text{força} \leq 5$ – muito forte.

A avaliação do nível de eliminação de pesticidas, dado pelos processos de degradação e volatilização, é feita pelo SEAGRO com base em tabelas que atribuem valores de 0 a 5 para a influência da temperatura média anual na degradação e valores de 0 a 2 para a influência da temperatura média mensal na volatilização. Condições locais de disponibilidade de água, ar e nutrientes podem alterar em até ± 1 os resultados finais do nível de eliminação que são classificados de modo semelhante à força de ligação.

O risco de enriquecimento da zona rotífera do solo, dependente fundamentalmente da eliminação e dos níveis de adsorção, é avaliado com base nos resultados das avaliações anteriores. Blume e Ahlsdorf (1993) apresentam valores tabelados de 0 a 5 para o confronto entre eliminação e adsorção.

Por fim, o risco de contaminação de águas subterrâneas, dependente da capacidade de adsorção, eliminação, taxa de infiltração, ascensão capilar e nível do aquífero, é dado por meio de consulta à tabela final que fornece valores de 0 a 5 para o risco como função do nível de percolação e do nível médio anual do aquífero.

O nível de percolação depende da adsorção, eliminação e da taxa de infiltração (diferença entre precipitação e evaporação).

2.3.2 Consultando o SEAGRO

A consulta ao SEAGRO é bastante simples de ser realizada, pois o sistema basicamente faz diversas perguntas ao usuário e ao final fornece as saídas já mencionadas acima. Cada consulta é apresentada sequencialmente em janelas (vide exemplo na FIGURA 5) onde cabe ao usuário selecionar as opções convenientes para a pesquisa que deseja realizar.

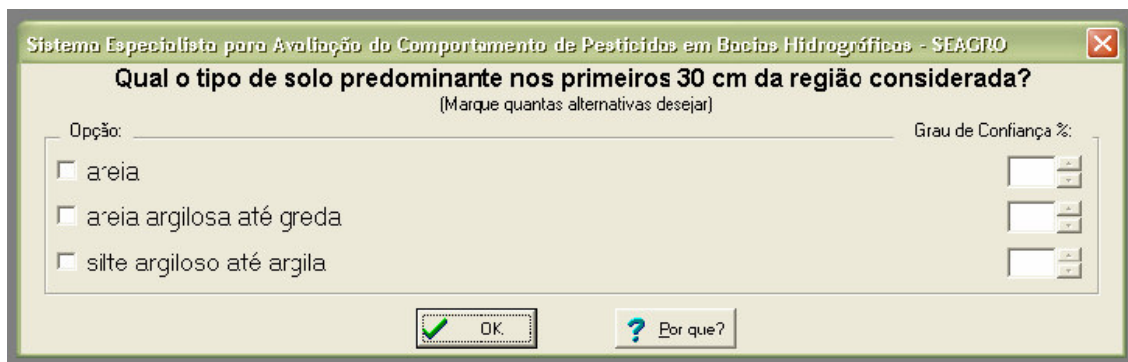


FIGURA 5 - EXEMPLO DE JANELA COM PERGUNTA AO USUÁRIO DO SEAGRO
FONTE: GARCIA (2005)

Caso o usuário opte por avaliar todas as variáveis apresentadas na TABELA 8, a primeira consulta que o sistema realizará trata do tipo de solo (textura) predominante nos primeiros 30 cm da região considerada (FIGURA 5), cabendo ao usuário optar entre areia, areia argilosa até greda e silte argiloso até argila. A segunda consulta trata da cor de uma amostra de solo seco nos primeiros 30 cm de acordo com o sistema de Munsell (valores de cor entre 2, extremo mais escuro, e 6,5, extremo mais claro). Resumidamente, as demais consultas até a avaliação da adsorção do pesticida no solo (primeira saída do SEAGRO) abordarão: ocorrência de resíduos de plantas no solo; mineral predominante na argila do solo; pedregosidade do solo; porcentagem de areia; porcentagem de argila e pH.

Seguindo a consulta, para apresentar a degradação e o risco de enriquecimento da zona rotífera o sistema consultará o usuário sobre as características do escoamento de água na região estudada e sobre a situação do solo na primavera e no verão quanto ao encharcamento.

Por fim, o sistema ainda consulta o usuário quanto ao nível médio anual do lençol freático; espessura entre a zona rotífera e o lençol freático; porcentagem de húmus; precipitação média anual; evaporação média anual; permeabilidade do solo e cobertura do solo predominante; fornecendo então o risco de contaminação de águas subterrâneas e apresentando recomendações para o uso do pesticida nas condições informadas durante a consulta.

2.4 AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DECORRENTE DO USO DE PESTICIDAS

Segundo o National Research Council – Centro Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos – a avaliação do risco é definida como o *“uso de bases reais para definir os efeitos à saúde da exposição de indivíduos ou populações a material perigoso ou situação de perigo”*.

Spadotto (2006) elucida, contudo, a existência de certa confusão no uso dos termos avaliação de risco, análise de risco, avaliação de risco ecológico e avaliação de risco ambiental. A avaliação do risco é entendida como o processo de definição dos componentes de um risco em termos quantitativos, enquanto que análise de risco se refere às técnicas quantitativas de estimativa do risco ambiental, considerando perigo (ou efeitos) e exposição. A avaliação de risco é, portanto, o conceito mais abrangente.

Quanto aos termos risco ecológico e risco ambiental, Spadotto (2006) destaca que existem autores inserindo os efeitos sobre a saúde humana no conceito de risco ecológico; outros, entretanto, utilizam o risco ambiental como o termo mais abrangente. O mesmo autor utiliza o termo risco ambiental como o mais apropriado, reforçando que esse conceito aborda a problemática da contaminação dos compartimentos ambientais e os efeitos sobre os organismos nativos e seres humanos, distintamente.

2.4.1 Etapas da Avaliação de Risco Ambiental Segundo a USEPA

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA, propôs três etapas formais para avaliação do risco ambiental (USEPA, 1998):

Etapa 1 – Identificação do problema

Etapa 2 – Análise do risco: exposição e dos efeitos

Etapa 3 – Caracterização do risco

A identificação do problema consiste na caracterização explícita do perigo, o que ocorre conhecendo-se a toxicidade do ingrediente ativo em estudo. Formula-se então uma hipótese de ocorrência de efeitos adversos no ambiente, que será testada nas etapas seguintes.

Na análise do risco, etapa 2, a exposição e os perigos devem ser caracterizados de forma integrada compatibilizando os efeitos no ambiente com as rotas de contaminação dos compartimentos ambientais. A exposição é caracterizada por meio da identificação das várias quantidades e durações da exposição a um dado ingrediente ativo, dependendo da concentração do agrotóxico no compartimento, de sua biodisponibilidade e de características da área de cultivo; podendo ser expressa como co-ocorrência - presença no compartimento ambiental - ou contato - sobre ou em organismos (SPADOTTO, 2006).

Os perigos, ou efeitos, também são caracterizados ainda na etapa 2. Testes de laboratório em organismos, aplicando diferentes concentrações por diferentes vias e durações de exposições subsidiam esta etapa. Os testes de dose-resposta são os meios mais utilizados para a análise de perigos.

Por fim, a etapa 3 consiste na caracterização do risco, que é o processo de comparação e interpretação dos resultados da exposição (concentrações aferidas ou estimadas) com os dados e as informações dos efeitos ecológicos adversos caracterizados por estudos laboratoriais toxicológicos.

2.4.2 Proposta Simplificada para Avaliação de Risco Ambiental

Spadotto (2006) propôs um esquema geral para avaliação de risco ambiental decorrente do uso de agrotóxicos, adaptado à escassez de meios para a avaliação de riscos nos moldes realizados em países desenvolvidos, aproveitando parcialmente o “Modelo de Análise para Classificação de Periculosidade Ambiental de Agrotóxicos” do IBAMA (Portaria Normativa IBAMA nº.84/1996 e Decreto Federal 4.074/2002).

Nessa proposta, as características inerentes ao comportamento ambiental do ingrediente ativo são analisadas em separado dos parâmetros de toxicidade. Assim, a classificação do perigo continuaria sendo feita com base na classificação

do IBAMA (Classe I – Produto altamente perigoso; Classe II – Produto muito perigoso; Classe III – Produto perigoso; Classe IV – Produto pouco perigoso), construída com base em ensaios laboratoriais de toxicidade. Contudo, a exposição seria avaliada com base em estimativas de concentrações nos diferentes compartimentos ambientais, que levam em conta transporte, persistência e bioacumulação do ingrediente ativo.

Ganha relevância extrema, então, a estimativa das concentrações ambientais nos compartimentos ar, solo, água superficial e água subterrânea; frente aos processos de volatilização, adsorção, escoamento superficial e lixiviação. Tal estimativa pode se basear em informações da literatura, em dados experimentais (uso de lisímetros por exemplo) e em consulta a modelos como LEACHP, LeachXS e SEAGRO.

A TABELA 10 a seguir apresenta um resumo de informações encontradas na literatura quanto às estimativas de concentrações de herbicidas nos diferentes compartimentos ambientais:

TABELA 10 – REFERÊNCIAS GERAIS PARA ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES AMBIENTAIS

PROCESSO DE TRANSPORTE	PERDAS EM RELAÇÃO À QUANTIDADE APLICADA	DESTINO PROVÁVEL	REFERÊNCIA
Escoamento superficial	0,001% a 0,25%	Águas superficiais	Carter (2000)
Escoamento superficial	Até cerca de 1 %	Águas superficiais	Spadotto (2006)
Lixiviação	1% a 5%	Águas subterrâneas	Carter (2000)
Adsorção	2% a 3%	Solo	Spadotto (2006)
Volatilização	2% até 90%	Ar	Carter (2000)
Deriva	5% até 35%	Ar	Spadotto (2006)

O cenário definido por Parker *et. al.* (1995) pode ser utilizado para estimar as concentrações de herbicidas em águas superficiais. Segundo o autor, em uma área cultivada de 10 ha ao redor de um lago padrão de 1 ha e 2 m de profundidade, toda a precipitação contribui para o lago por escoamento superficial. A aplicação de uma dose de 1 kg.ha⁻¹ de ingrediente ativo nessa área, admitindo perda de 0,25% por escoamento superficial, resultaria em uma concentração ambiental estimada no lago de 1,25 µg.L⁻¹ (SPADOTTO, 2006).

Para águas subterrâneas, admitindo a mesma dose anterior, 5% de perda por lixiviação, 50% de porosidade do aquífero, 2 m de profundidade de mistura, a seria de 5 µg.L⁻¹.

Conhecendo as concentrações ambientais medidas ou estimadas (CA) ou (CAE) e as concentrações que produzem efeito adverso (CEA), é possível calcular o quociente de risco (QR) segundo a razão (FAGGIANO *et al.*, 2010; FROEHNER; MARTINS, 2008):

$$QR = \frac{CA}{CEA} \quad (8)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia desenvolvida e os materiais utilizados para alcançar os objetivos da presente pesquisa. O ingrediente ativo 2,4-D foi selecionado para aplicação experimental em lisímetro gravimétrico localizado nas dependências da UFPR. O ingrediente ativo Glifosato foi avaliado, a título de comparação, com base nos resultados obtidos também em lisímetro por Queiroz *et al.* (2011). Para ambos os ingredientes ativos a consulta ao sistema especialista SEAGRO foi também utilizada.

3.1 EXPERIMENTO REALIZADO EM LISÍMETRO COM SIMULAÇÃO DE PRECIPITAÇÕES

3.1.1 Lisímetro Utilizado

A fim de investigar o comportamento de um dos ingredientes ativos em uma escala onde é possível realizar o controle de algumas condições de contorno, foram obtidas, após aplicação do 2,4-D, amostras de água e solo em um lisímetro instalado dentro do campus Centro Politécnico.

O lisímetro utilizado neste trabalho está localizado na cidade de Curitiba, no campus Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, no ponto de coordenadas 25° 26' 53" de latitude Sul e 49° 13' 52" de longitude Oeste (UTM 677.848 L 7.184.231 S). Está instalado na altitude aproximada de 925 m em solo estruturado (não deformado), classificado como Latossolo Vermelho Amarelo (IBGE, 2001) de textura argilosa a média. Segundo a classificação de Köppen, o clima é o Cfb, subtropical úmido, mesotérmico, com verões frescos, freqüentes geadas severas no inverno, sem estação seca, com temperatura média do mês mais quente inferior a 22°C e do mês mais frio inferior a 18°C. Segundo o IAPAR (2010) a precipitação média no local é de 1.400 a 1.600 mm.ano⁻¹.

O lisímetro foi construído em julho de 2009 como parte do projeto CLIMASUL - Estudo de Mudanças Climáticas na Região Sul do Brasil, com recursos oriundos da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP.

O tanque foi construído em acrílico e possui as seguintes dimensões:

TABELA 11 - DIMENSÕES DO LISÍMETRO UTILIZADO NO PRESENTE ESTUDO

ITEM	MEDIDA	UNIDADE
Área superficial	1,00	m ²
Profundidade	1,00	m
Largura	1,00	m
Espessura das paredes	1,00	cm

FONTE: O autor (2010)

A superfície do lisímetro encontra-se na horizontal e possui delimitação nas laterais por uma pequena mureta, que impede o escoamento superficial do entorno para dentro do tanque e do tanque para fora. O fechamento lateral do tanque impede também ganhos ou perdas por escoamento subterrâneo horizontal.

Quando da execução do experimento a superfície do lisímetro encontrava-se coberta por gramíneas de sistema radicular de pequena penetração, que cobrem grande parte do campus (FIGURA 7). Não havia registros de aplicações prévias de herbicidas na área. O solo superficial foi parcialmente revolvido durante as simulações para representar o cultivo, ficando com o aspecto da FIGURA 6:



FIGURA 6 - ASPECTO DO LISÍMETRO APÓS O REVOLVIMENTO

FONTE: O autor (2010)



FIGURA 7 - ASPECTO GERAL DO ENTORNO DO LISÍMETRO

FONTE: O autor (2010)

3.1.2 Aplicação do Herbicida 2,4-D e Obtenção de Amostras

Sobre a área superficial do lisímetro foi aplicado o herbicida DMA 806 BR[®], fabricado pela Dow Agrosiences Industrial, adaptado à concentração proporcional ao recomendado para cultivos como o da soja, ou de pastagens – dose de 1,0 L.ha⁻¹ do produto comercial contendo 806 g.L⁻¹ do ingrediente ativo 2,4-D, diluído ao volume de aplicação de 200 L.ha⁻¹ (calda). A aplicação do herbicida foi

cuidadosamente realizada às 18:00h do dia 08/07/10, em fim de tarde com solo úmido.

Utilizou-se um sistema simulador de chuva composto por reservatórios de água, gerador, bomba e dispersor (com aspecto de chuveiro de movimento pendular) para simular precipitações sobre o lisímetro (vide Anexo II-a e Anexo II-b). O sistema simulador foi o mesmo utilizado por Queiroz *et al.* (2011) e as intensidades pluviométricas bem como os tempos de simulação utilizados foram da mesma ordem de grandeza daquelas utilizadas naquele experimento.

Na manhã do dia 09/07/10, 15 horas após a aplicação do herbicida, uma precipitação com intensidade de 45 mm.h^{-1} foi simulada por 90 minutos sobre a superfície do lisímetro, gerando fluxos de infiltração que foram amostrados a cada 10 minutos aproximadamente. Foram coletadas 10 amostras, não havendo geração de escoamento superficial.

Na manhã do dia 10/07/10, 38 horas após a aplicação do herbicida à base de 2,4-D, uma nova precipitação com intensidade de 45 mm.h^{-1} foi simulada por 60 minutos sobre a superfície do lisímetro. O procedimento amostral foi repetido obtendo-se 7 amostras de água de infiltração; novamente não houve geração de escoamento superficial.

Na terceira simulação, realizada 46 horas após a aplicação do herbicida, o sistema de bombeamento da precipitação foi ajustado para gerar uma intensidade pluviométrica de 115 mm.h^{-1} , durante 75 minutos. Essa mudança na configuração do experimento permitiu a obtenção de amostras tanto de infiltração (7 amostras) como de escoamento superficial (7 amostras).

O tempo de enchimento das garrafas (com amostras) bem como o volume coletado foram registrados visando aferir os fluxos de escoamento superficial e de infiltração. Os fluxos foram obtidos pela razão entre o volume coletado e o tempo de enchimento de cada amostra. No período entre coletas, a água de infiltração e escoamento superficial era descartada.

O material coletado em garrafas plásticas (vide ANEXO II-c) foi transportado em caixa térmica até as dependências do Laboratório de Engenharia Ambiental prof. Francisco Borsari Netto, onde ficou armazenado em geladeira à temperatura de 4 graus Celsius. As amostras de água foram filtradas e passaram por um processo de extração para então, pelo processo de cromatografia líquida, serem identificadas concentrações do ingrediente ativo 2,4-D.

3.1.3 Balanço de Massa

O balanço de massa do herbicida 2,4-D foi realizado por meio da avaliação das cargas obtidas em cada amostra. As cargas indicam a quantidade do herbicida transportada pelos processos de infiltração e escoamento superficial e foram calculadas pelo produto entre a concentração, o fluxo e o tempo de amostragem, sendo expressas em unidade de massa.

Para a composição do balanço de massa (entradas x saídas) o lisímetro foi considerado o volume de controle; a entrada foi a aplicação inicial e única de 2,4-D realizada no dia 08/07/10; e as saídas foram as cargas de infiltração e escoamento superficial decorrentes das precipitações simuladas. O cômputo das cargas acumuladas de infiltração e escoamento superficial permitiu fechar o balanço de massa.

3.1.4 Aplicação da Equação do Transporte de Massa 1-D

Definiu-se o lisímetro como sendo o volume de controle, a direção vertical como única direção de fluxo e a aplicação do herbicida 2,4-D, realizada às 18:00h do dia 08/07/10, como um lançamento pontual e instantâneo de contaminante. No entanto, algumas simplificações e ajustes se fizeram necessários para utilizar a solução analítica (EQUAÇÃO 5).

A investigação do transporte do 2,4-D por lixiviação foi realizada para a cota $z = 1\text{m}$, com passos de tempo coincidentes com os intervalos entre coletas. Foram utilizados valores numéricos para as variáveis: concentração inicial (C_0), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), velocidade de fluxo na direção vertical (w), constante de reação (k). Os valores de w foram medidos durante as três simulações realizadas no lisímetro, sendo obtidos os valores de $1,04\text{ mm.s}^{-1}$, $0,57\text{ mm.s}^{-1}$ e $2,08\text{ mm.s}^{-1}$ para a primeira, segunda e terceira simulações, respectivamente. A concentração inicial C_0 era conhecida na solução de 2,4-D aplicada (4.030 mg.L^{-1}) na superfície do lisímetro.

Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e da constante de reação (k) foram ajustados comparando-se o perfil de concentrações medido com o perfil modelado. Poucos valores da literatura foram encontrados para balizar o processo de calibração do coeficiente D , dentre eles destaca-se o valor de 17,75

$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ medido para a lixiviação de Atrazina em solo arenoso por Oliver *et al.* (1998). Para a constante de reação (k), ao se considerar um decaimento de primeira ordem e um tempo de meia vida de 4,5 a 7 dias na água (PINHEIRO *et al.*, 2011), o 2,4-D teria uma constante reação entre $k=0,154 \text{ dia}^{-1}$ e $k=0,01 \text{ dia}^{-1}$.

3.1.5 Amostragem de Solo do Lisímetro

Amostragens de solo foram realizadas em ponto lateral ao lisímetro com vistas a conhecer o teor de matéria orgânica e parâmetros físico-químicos do solo em três profundidades: 10 cm, 30 cm e 60 cm (vide ANEXO II-k). A FIGURA 8 e a FIGURA 9 a seguir mostram as coletas de amostras de solo, que foram realizadas com trado manual.

Amostragens do solo interno ao lisímetro não foram obtidas visando evitar deformações no perfil do solo, preservando a estrutura para futuros experimentos.



FIGURA 8 - PONTO DE AMOSTRAGEM DE SOLO LATERAL AO LISÍMETRO
FONTE: O autor (2011)



FIGURA 9 - DESTAQUE PARA AMOSTRAGEM DE SOLO UTILIZANDO TRADO
FONTE: O autor (2011)

3.2 ANÁLISES LABORATORIAIS

3.2.1 Amostras de Água

O procedimento analítico para a investigação de concentrações do ingrediente ativo 2,4-D nas amostras de água coletadas no lisímetro consistiu, primeiramente, na filtração das amostras em papel filtro qualitativo com diâmetro de poros de $14 \mu\text{m}$, e posterior filtração a vácuo por membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poros de $0,45 \mu\text{m}$ (vide Anexo II-g).

Em seguida, passou-se à extração do ingrediente ativo 2,4-D, o que se iniciou na etapa de condicionamento das colunas BAKERBOND speTM (coluna C₁₈), onde 5 mL de acetonitrila, 5 mL de metanol e mais 5 mL de água ultrapura foram aplicados no leito filtrante da coluna e posteriormente descartados. Uma vez condicionadas as colunas, cada amostra foi filtrada em coluna identificada com o número da amostra, por meio de bombeamento regulado para pressão entre 150 e 250 mmHg, gerando uma vazão de 5 a 7 mL.min⁻¹.amostra⁻¹.

Após essa filtração, as colunas foram secas em vácuo por 15 minutos para então ser realizada a etapa de recuperação dos ingredientes ativos. Tal recuperação foi conduzida com a passagem de 10 mL de metanol pelas colunas C₁₈. O volume coletado de cada coluna (amostra) após essa passagem foi evaporado em rotavapor, à temperatura máxima de 40 graus Celsius. Por fim, o material aderido à parede do balão volumétrico foi redissolvido em ultrasom com a adição de 1 mL de acetonitrila. Esse volume foi retirado do balão e transferido para um Vial, onde foi armazenado em freezer até análise cromatográfica.

Para a análise cromatográfica, propriamente, foi utilizado um Cromatógrafo Líquido da marca Shimadzu®, modelo Prominence, equipado com coluna C-18 de 25 cm, da marca Thermo Scientific. O comprimento de onda de varredura que mostrou melhores resultados foi de 230 nm, utilizando como solventes acetonitrila e água ultrapura acidificada com ácido fosfórico a pH 3,0, compondo uma fase móvel de 65% e 35%, respectivamente. O fluxo foi regulado para operar a 1,4 mL.min⁻¹.

O método para detecção do ingrediente ativo 2,4-D por Cromatografia Líquida de Alta Precisão (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) foi implantado com base em uma adaptação da publicação de Amarante Júnior *et al.* (2003) que permitiu a leitura das amostras num intervalo de tempo de até 8 minutos, com injeção de 20 µL de amostra por leitura.

A curva analítica foi obtida através de soluções padrão com concentrações de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10,0 mg.L⁻¹, gerando coeficiente de determinação $r^2=0,9623$ e coeficiente de correlação $r=0,9809$.

3.2.2 Amostras de Solo

Para as amostragens de solo realizadas na área do lisímetro foram avaliados parâmetros físico-químicos que são comumente analisados para uma

caracterização “agronômica” do solo, isto é, com vistas a verificar a necessidade de adubação, correção, entre outras medidas para o sucesso dos cultivos. Tais análises foram realizadas em Dezembro de 2010 no Laboratório de Análises Agronômicas – TECSOLO, localizado em Guarapuava-PR.

A TABELA 12 apresenta os parâmetros analisados para caracterização do solo ocorrente no lisímetro.

TABELA 12 - PARÂMETROS ANALISADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO LISÍMETRO	
PARÂMETRO	SIGLA / SUBPARÂMETRO
Potencial Hidrogeniônico	pH
Matéria Orgânica	MO
Fósforo Mehlich	P Mehlich
Complexo Sortivo	K
	Ca
	Mg
	Al
	H+Al
	Soma de Bases
	CTC
Saturações	Bases (V%)
	Al
	Ca
	Mg
	K
Relação entre Cátions	Ca/Mg
	Ca/K
	Mg/K
Análise Granulométrica	Areia
	Silte
	Argila

FONTE: O autor (2011)

3.3 SIMULAÇÕES NO SEAGRO

Para a realização das consultas no Sistema Especialista para Avaliação do Comportamento de Pesticidas em Bacias Hidrográficas – SEAGRO foram considerados dados da literatura e, principalmente, dados obtidos nas amostragens de solos realizadas. Destaca-se que o SEAGRO foi consultado para os dois ingredientes ativos estudados, Glifosato e 2,4-D, considerando a realidade de campo da área do lisímetro (Curitiba-PR).

Para considerar distintamente os ingredientes ativos e as variações nas realidades de campo, foram feitas diversas consultas ao sistema, incluindo algumas realizadas para análises gerais de sensibilidade. Visando avaliar a força de ligação com o solo, a primeira informação inserida durante as consultas ao SEAGRO diz

respeito à textura dos solos, obtida por meio de ensaios laboratoriais. Em seguida o sistema solicitou o Valor (proporção das cores branco e preto no solo) para a cor do solo de acordo com o Sistema de Cores de Munsell, valor que foi estimado utilizando comparação entre as amostras de solo mais superficial e a Carta de Munsell. O mineral predominante na argila dos solos (caolinita, esmectita ou ilita) foi pesquisado em literatura específica de pedologia e geologia (PIRES, 2004).

A consulta seguiu com informação afirmativa ou negativa acerca da pedregosidade e presença de galhos no solo; e com a informação dos percentuais de areia, argila e do pH do solo.

Para avaliar a degradação e o risco de enriquecimento da zona rotífera do solo, o sistema necessitou das seguintes informações: características do escoamento durante época de chuvas (escoamento rápido, acúmulo de água em alguns pontos ou solo submerso) e característica da zona rotífera na primavera e verão (úmida, seca, muito seca), que foram obtidas por meio de reconhecimentos em campo tanto em dias secos como em dias chuvosos.

Por fim, as informações necessárias à avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas foram todas obtidas na literatura (SUDERHSA, 2008; MACEDO, 2009; COSTA, 2003), são elas: nível médio anual do aquífero, espessura entre a zona rotífera e o nível do aquífero, precipitação média anual, evaporação média anual, permeabilidade do solo e cobertura do solo predominante.

A tabela a seguir apresenta as informações utilizadas como principais entradas para as consultas realizadas no SEAGRO:

TABELA 13 - SÍNTESE DAS INFORMAÇÕES UTILIZADAS PARA CONSULTAR O SEAGRO

INFORMAÇÕES DE ENTRADA PARA O SEAGRO	ÁREA DO LISÍMETRO	
	VALOR UTILIZADO	FAIXA DE VALORES
Textura predominante	Média	Média a argilosa
Valor de acordo com o Sistema de Cores de Munsell	4	3 – 4
Mineral predominante na argila do solo	Caolinita e esmectita	-
Pedregosidade	Não ocorre	-
% de areia	31	26 a 34
% de argila	31	26 a 39
pH do solo	4	3,8 a 4,4
Escoamento durante época de chuvas	Imperfeito, ocorre acúmulo	-
Característica da zona rotífera na primavera e verão	Levemente úmida	-

FONTE: PIRES (2004), SUDERHSA (2008), MACEDO (2009), COSTA (2003) e o autor (2011)

TABELA 13 – (CONTINUAÇÃO) SÍNTESE DAS INFORMAÇÕES UTILIZADAS PARA CONSULTAR O SEAGRO

INFORMAÇÕES DE ENTRADA PARA O SEAGRO	ÁREA DO LISÍMETRO	
	VALOR UTILIZADO	FAIXA DE VALORES
Nível médio anual do aquífero (m)	4	4 a 8
Espessura entre a zona rotífera e o aquífero (m)	3	-
Precipitação média anual (mm)	1.500	1.400 a 1.600
Evaporação média anual (mm)	745	-
Permeabilidade do solo em condições saturadas (cm.dia ⁻¹)	80,0	-
Cobertura do solo predominante	Arado (revolvido)	-

FONTE: PIRES (2004), SUDERHSA (2008), MACEDO (2009), COSTA (2003) e o autor (2011)

3.3.1 Análise de Sensibilidade do SEAGRO

A análise de sensibilidade do sistema especialista usado foi realizada a partir da variação das porcentagens de areia e argila (textura do solo), das características do escoamento durante as chuvas, do nível médio anual do aquífero e da permeabilidade do solo em condições saturadas. Tal análise foi conduzida para os dois herbicidas selecionados, considerando as realidades de campo da área do lisímetro (Curitiba-PR).

Somente os parâmetros listados no parágrafo anterior foram variados para verificar se ocorreriam alterações nas informações de saída do SEAGRO (avaliação da adsorção com o solo, avaliação da eliminação, risco de enriquecimento da zona rotífera e risco de contaminação de águas subterrâneas). Os demais dados de entrada, tais como pH do solo, precipitação média anual, entre outros exibidos na TABELA 13, não foram variados.

A influência da textura foi avaliada para as seguintes proporções percentuais entre areia e argila: 20:60; 10:70; 40:30; 60:20; 70:10 e 31:31. Quanto às características do escoamento, foram realizadas consultas considerando solo submerso, escoamento rápido (sem acúmulos) e escoamento imperfeito (com acúmulos) durante as chuvas. O nível médio anual do aquífero foi variado para as faixas de 4 a 8 m, 8 a 13 m, 13 a 20 m, 20 a 30 m, e maior do que 30 m. A permeabilidade do solo em condições saturadas foi variada em três faixas: menor que 40 cm.dia⁻¹, 40 a 100 cm.dia⁻¹ e 100 a 300 cm.dia⁻¹.

3.4 AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL

A avaliação do risco ambiental de contaminação pelos ingredientes ativos escolhidos para este estudo foi realizada seguindo a proposta simplificada para avaliação de risco ambiental, apresentada no item 2.4.2 deste trabalho.

Tal proposta se baseia fundamentalmente na obtenção de concentrações ambientais para os compartimentos ambientais. Para a área do lisímetro essas concentrações foram aferidas em laboratório, após simulação de precipitações.

O quociente de risco (QR) pôde então ser calculado pela EQUAÇÃO 8, para cada ingrediente ativo em cada compartimento ambiental e em cada realidade de campo avaliada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXPERIMENTO EM LISÍMETRO

4.1.1 Aferição de Fluxos

O experimento realizado revelou primeiramente dificuldade em gerar escoamento superficial a partir de precipitações da ordem de 45 mm.h^{-1} , mesmo com 1,5 hora ininterrupta de precipitação. Somente na terceira simulação, quando o equipamento permitiu simular uma chuva de 115 mm.h^{-1} durante 75 minutos, é que o escoamento superficial foi gerado.

A configuração do lisímetro com coletores distintos para água de infiltração e de escoamento superficial (vide ANEXO II-d) permitiu aferir os fluxos a partir do registro do volume e do tempo de coleta de algumas amostras (FIGURA 10 e TABELA 14).

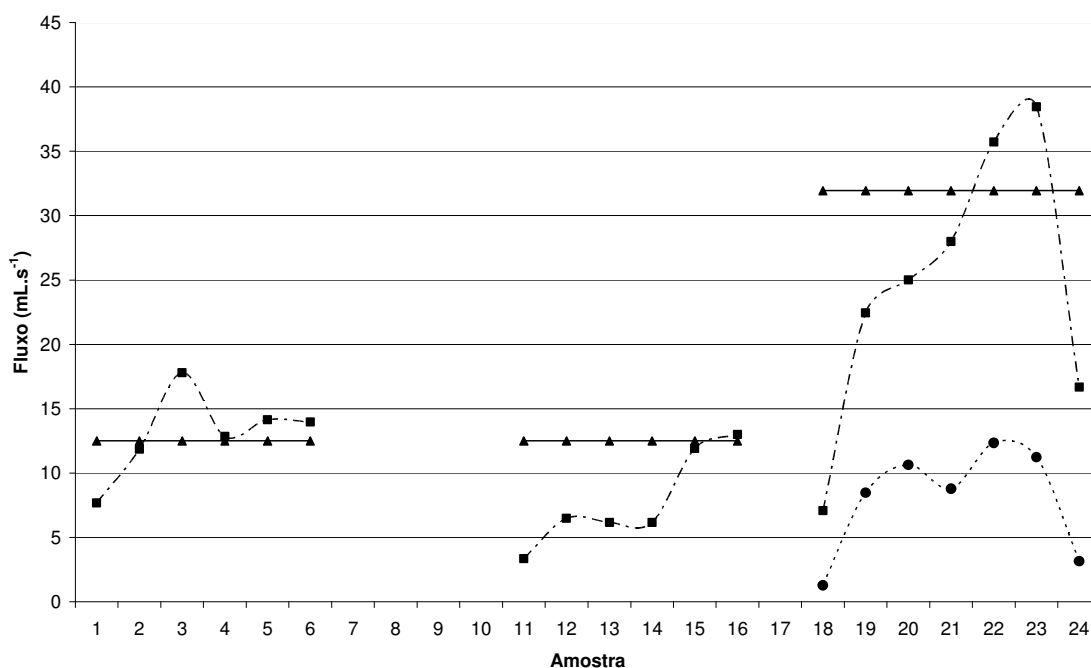


FIGURA 10 - FLUXOS DE INFILTRAÇÃO (■) E ESCOAMENTO SUPERFICIAL (●) MEDIDOS DURANTE AS SIMULAÇÕES. 1ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 2 A 7; 2ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 11 A 16; 3ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 18 A 24. FLUXOS DE ENTRADA NO LISÍMETRO (▲)
FONTE: O autor (2010)

TABELA 14 - OBTENÇÃO DOS FLUXOS DE INFILTRAÇÃO E ESCOAMENTO SUPERFICIAL

SIMULAÇÃO	HORA	AMOSTRA	VOLUME AFERIDO (mL)	TEMPO DE ENCHIMENTO (s)	FLUXO (mL.s ⁻¹)
1ª 09/07/10 I=45 mm/h T=90 min Início: 9:15h	09:35	1	390	-	-
	09:46	2	900	117	7,69
	09:56	3	865	73	11,85
	10:06	4	890	50	17,80
	10:16	5	860	67	12,84
	10:26	6	920	65	14,15
	10:36	7	880	63	13,97
	10:46	8	900	-	-
	10:55	9	890	-	-
	11:06	10	1000	198	5,05
2ª 10/07/10 I=45 mm/h T=75 min Início: 8:29h	09:04	11	890	266	3,35
	09:14	12	500	77	6,49
	09:24	13	500	81	6,17
	09:34	14	500	81	6,17
	09:44	15	500	42	11,90
	09:54	16	520	40	13,00
	10:09	17	505	-	-
3ª 10/07/10 I=115 mm/h T=75 min Início: 16:47h	17:00	18 infiltração	1000	141	7,09
	17:10	19 infiltração	1000	118	8,47
	17:20	20 infiltração	1010	45	22,44
	17:30	21 infiltração	1000	94	10,64
	17:40	22 infiltração	1000	40	25,00
	17:55	23 infiltração	1000	114	8,77
	18:10	24 infiltração	980	35	28,00
	16:44	18 esc. sup.	230	180	1,28
	17:00	19 esc. sup.	1000	141	7,09
	17:05	20 esc. sup.	1000	118	8,47
	17:10	21 esc. sup.	1010	45	22,44
	17:14	22 esc. sup.	1000	94	10,64
	17:20	23 esc. sup.	1000	40	25,00
	17:26	24 esc. sup.	1000	114	8,77

FONTE: O autor (2010)

Na terceira simulação, com uma precipitação de intensidade 2,55 vezes maior, foi possível ultrapassar a capacidade de infiltração gerando escoamento superficial e podendo, assim, compará-lo aos fluxos de infiltração, ilustrados na FIGURA 11.

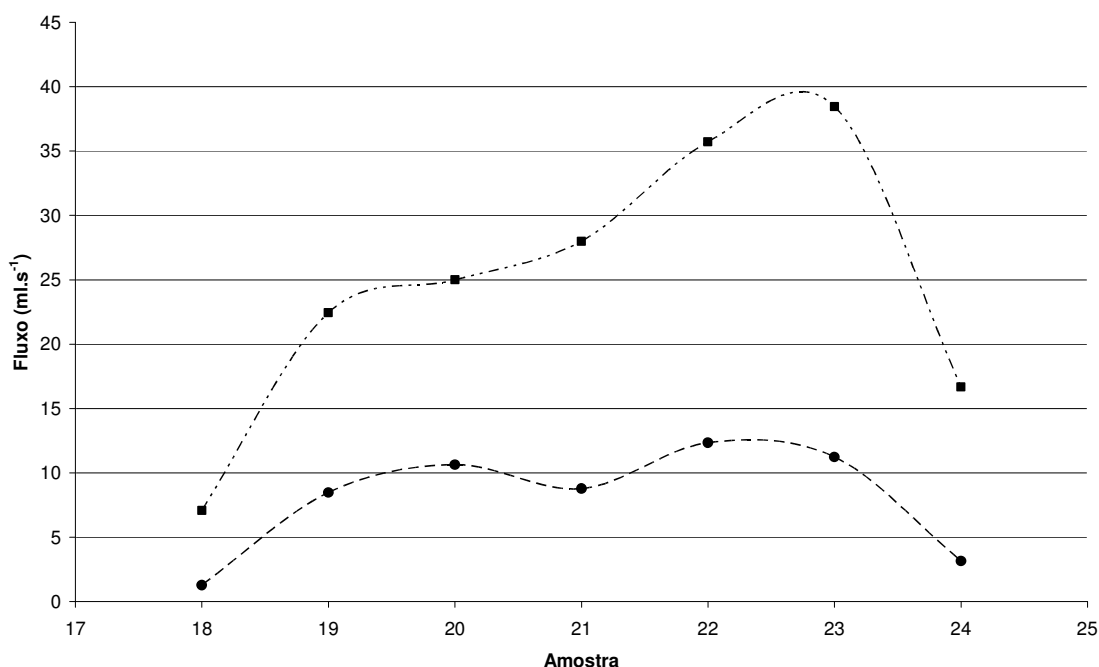


FIGURA 11 - FLUXOS DE INFILTRAÇÃO (■) E DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL (●) MEDIDOS SIMULTANEAMENTE DURANTE A 3ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 18 A 24
FONTE: O autor (2010)

Considerando que o intervalo entre coletas de amostras foi em média de 10 minutos, pode-se considerar o eixo horizontal (x) dos gráficos acima como representante do tempo. Dessa forma pôde-se verificar comportamento crescente em termos de fluxos até atingir um pico; a partir daí a curva apresenta comportamento decrescente. Isso pôde ser observado na primeira e terceira simulações; na segunda, a não coleta de mais amostras no final do experimento prejudicou o aspecto crescente-decrescente da curva.

Outras constatações notórias foram a diminuição da magnitude dos picos da primeira para a segunda simulação devido à condição de início do experimento em solo mais seco e continuidade em solo mais úmido; e a diferença entre os fluxos de escoamento superficial e infiltração quando aquele foi gerado. Essa diferença variou de 5,81 mL.s⁻¹ a 27,22 mL.s⁻¹ sendo que esse máximo ocorreu na coleta da amostra 23, coincidindo com o pico do fluxo de infiltração. Observou-se que a magnitude dos fluxos de escoamento superficial é bem menor que a de infiltração, e que, temporalmente, a infiltração precedeu o escoamento superficial em 54 minutos quando da realização da terceira simulação de precipitação, conforme demonstra resumidamente a TABELA 15.

TABELA 15 - MEDIÇÕES DO TEMPO PARA INÍCIO DA COLETA DE AMOSTRAS DE INFILTRAÇÃO E DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL

SIMULAÇÃO	INÍCIO DA SIMULAÇÃO (INÍCIO DA CHUVA)	TEMPO PARA A PRIMEIRA COLETA DE INFILTRAÇÃO	TEMPO PARA A PRIMEIRA COLETA DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL
1ª (08/07/10)	9:15 h	0:16 h	-
2ª (09/07/10)	8:29 h	0:29 h	-
3ª (09/07/10)	16:47 h	0:08 h	1:02 h

FONTE: O autor (2010)

As informações acima evidenciam que o residual de água retido nos interstícios do solo aumentou o tempo para início da infiltração. Isso é notável entre a 1ª e 2ª simulações, onde o intervalo de tempo entre uma e outra não foi suficiente para secar o volume de solo contido no lisímetro; ou seja, com maior conteúdo inicial de água no solo o tempo para coleta da primeira amostra de infiltração após o início da simulação aumentou de 16 minutos para 29 minutos, demonstrando que o solo mais úmido apresenta menor capacidade inicial de infiltração, devido à diminuição dos efeitos de capilaridade (SPOHR *et al.*, 2007).

Com relação ao escoamento superficial, foi necessário 1:02 h para se superar a capacidade de infiltração do solo, o que sob uma intensidade pluviométrica constante de 115 mm.h⁻¹ sobre a área de 1 m² do lisímetro correspondeu ao volume de 118,83 L de precipitação.

Em termos das médias, para amostras obtidas de água infiltrada, os fluxos aferidos foram de 13,05 mL.s⁻¹, 7,84 mL.s⁻¹ e 7,98 mL.s⁻¹ para a 1ª, 2ª e 3ª simulações respectivamente. Para o conjunto de amostras de escoamento superficial, o fluxo médio foi de 24,76 mL.s⁻¹ (ocorrido somente na 3ª simulação).

4.1.2 Perfis de Concentrações do 2,4-D

Primeiramente apresenta-se um dos cromatogramas obtidos quando da detecção do ingrediente ativo 2,4-D por cromatografia líquida.

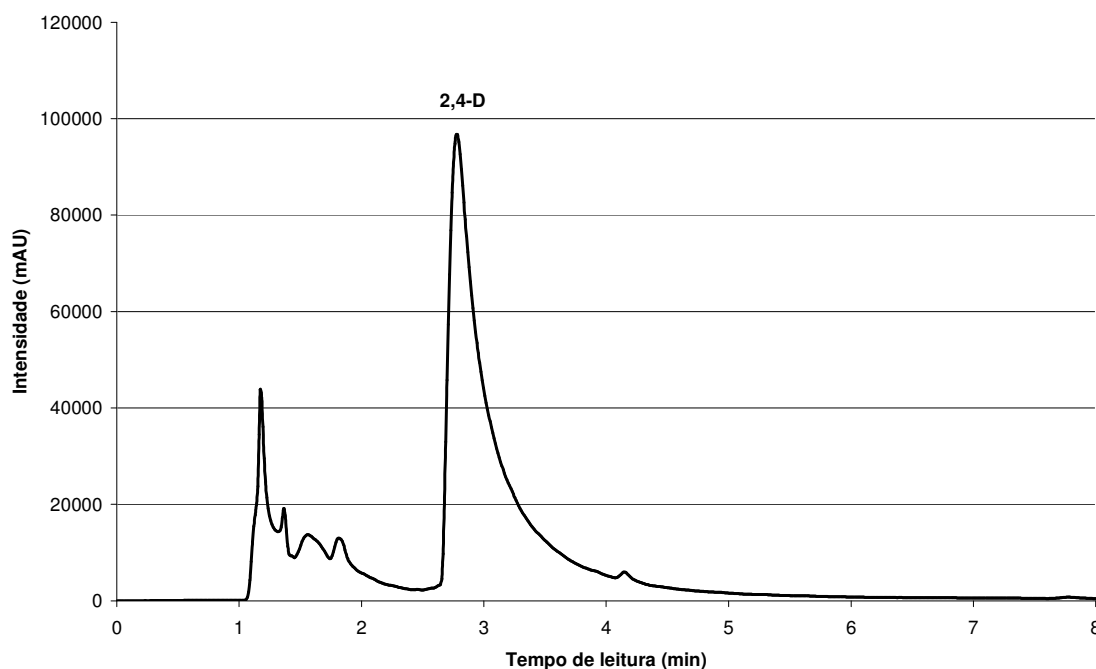


FIGURA 12 - LEITURA DE AMOSTRA COM DETECÇÃO DO PICO REFERENTE AO 2,4-D PRÓXIMO AOS TRÊS MINUTOS DE VARREDURA
 FONTE: O autor (2011)

A variação das concentrações do herbicida 2,4-D durante a realização do experimento é apresentada a seguir na FIGURA 13. De modo geral, pôde-se observar a dissipação (decaimento) do herbicida durante as três precipitações simuladas, com notório decréscimo dos picos de concentração da 1ª para a 3ª simulação. Os valores medidos nas amostras apresentaram ordem de grandeza muito menor em relação à concentração inicial aplicada de $4,03 \text{ g.L}^{-1}$.

Em termos das médias, para amostras obtidas de água infiltrada, os valores de concentração de 2,4-D encontrados foram de $3,34 \text{ mg.L}^{-1}$, $2,30 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$ para a 1ª, 2ª e 3ª simulações respectivamente; ou seja, 0,082%, 0,057% e 0,004% em relação à concentração inicial aplicada. Para o conjunto de amostras de escoamento superficial, a concentração média foi de $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ – 0,003% em relação à concentração inicial.

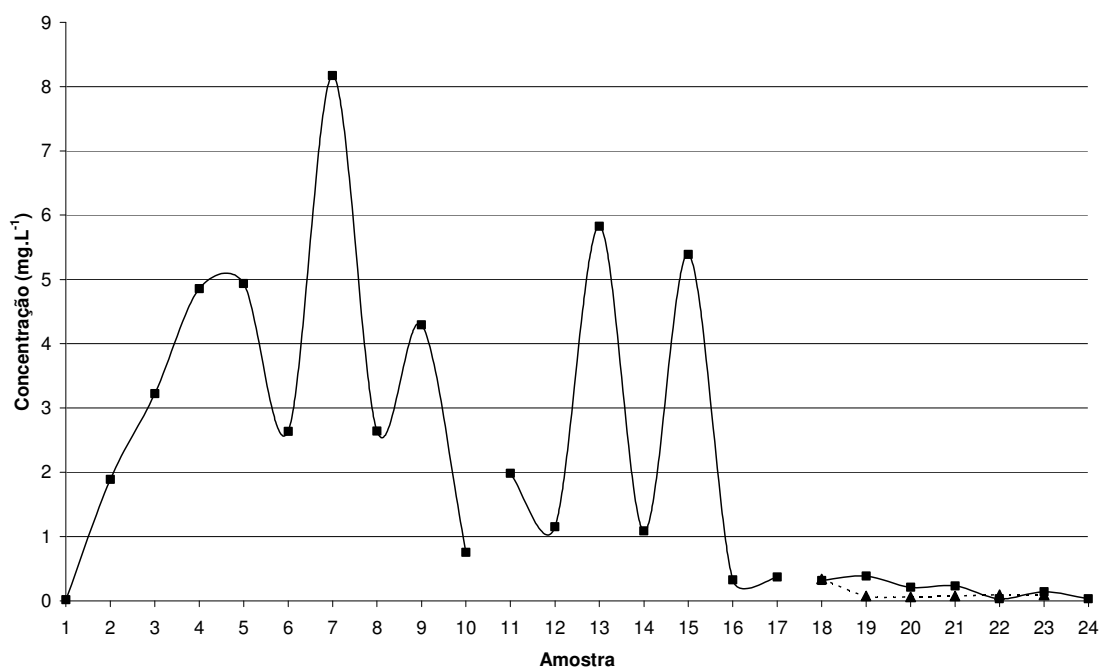


FIGURA 13 - CONCENTRAÇÕES DE 2,4-D DETECTADAS EM AMOSTRAS DE INFILTRAÇÃO (■) E ESCOAMENTO SUPERFICIAL (▲). 1ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 1 A 10; 2ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 11 A 17; 3ª SIMULAÇÃO – AMOSTRAS 18 A 24
FONTE: O autor (2010)

Os valores brutos obtidos para as concentrações do herbicida 2,4-D nas 30 amostras – 24 de infiltração e 6 de escoamento superficial – são apresentados na TABELA 16.

TABELA 16 – CONCENTRAÇÕES DE 2,4-D OBTIDAS VIA HPLC

SIMULAÇÃO	AMOSTRA	TEMPO DE LEITURA PARA O PICO (min)	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
1ª 09/07/10 l=45 mm/h T=90 min Início: 9:15h	1	3,62	0,014
	2	3,46	1,886
	3	3,37	3,223
	4	3,31	4,854
	5	3,34	4,935
	6	3,26	2,637
	7	3,33	8,172
	8	3,25	2,640
	9	3,27	4,295
	10	3,33	0,753
2ª 10/07/10 l=45 mm/h T=75 min Início: 8:29h	11	3,27	1,984
	12	3,44	1,151
	13	3,18	5,832
	14	3,43	1,086
	15	2,98	5,391
	16	3,36	0,326
	17	2,93	0,370

FONTE: O autor (2011)

TABELA 16 – (CONTINUAÇÃO) CONCENTRAÇÕES DE 2,4-D OBTIDAS VIA HPLC

SIMULAÇÃO	AMOSTRA	TEMPO DE LEITURA PARA O PICO (min)	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
3ª 10/07/10 I=115 mm/h T=75 min Início: 16:47h	18 infiltração	3,60	0,317
	19 infiltração	2,67	0,384
	20 infiltração	3,83	0,209
	21 infiltração	2,62	0,233
	22 infiltração	3,30	0,031
	23 infiltração	2,60	0,139
	24 infiltração	3,27	0,032
	18 esc. sup.	2,56	0,341
	19 esc. sup	2,60	0,075
	20 esc. sup	2,62	0,061
	21 esc. sup	2,55	0,074
	22 esc. sup	2,94	0,094
	23 esc. sup	2,92	0,090
	24 esc. sup	-	-

FONTE: O autor (2011)

Faz-se oportuno analisar conjuntamente o comportamento das variáveis fluxo e concentração do pesticida durante a realização do experimento. Para isso apresenta-se a seguir a FIGURA 14, que é uma sobreposição dos resultados apresentados anteriormente na FIGURA 13 e na FIGURA 10.

Os resultados mostram que no início do experimento, com início do carreamento do pesticida para o perfil de solo, sob precipitação constante, os fluxos e as concentrações do pesticida apresentaram comportamento crescente (ver amostras 2, 3 e 4) com correlação positiva ($r^2=0,998$) até o primeiro pico. A partir daí não foi possível notar o mesmo padrão, uma vez que a concentração do pesticida sofreu dissipação (decaimento) e os fluxos continuaram a apresentar oscilações e picos, pela ação das precipitações simuladas.

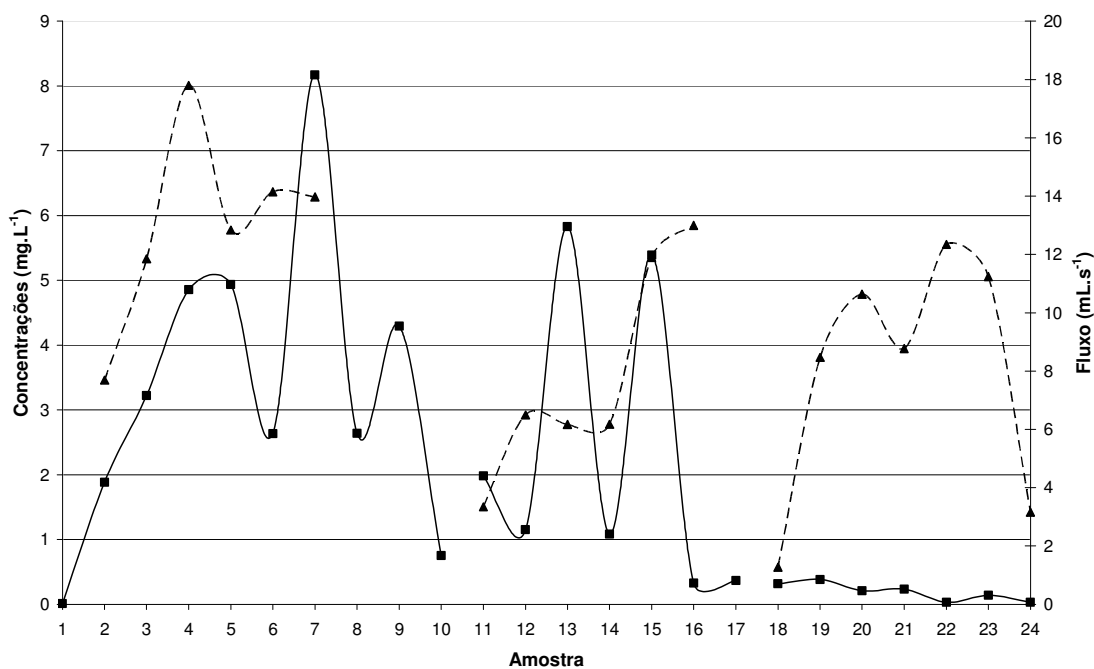


FIGURA 14 - FLUXOS DE INFILTRAÇÃO (▲) X CONCENTRAÇÕES DETECTADAS PARA O 2,4-D (■)
 FONTE: O autor (2010)

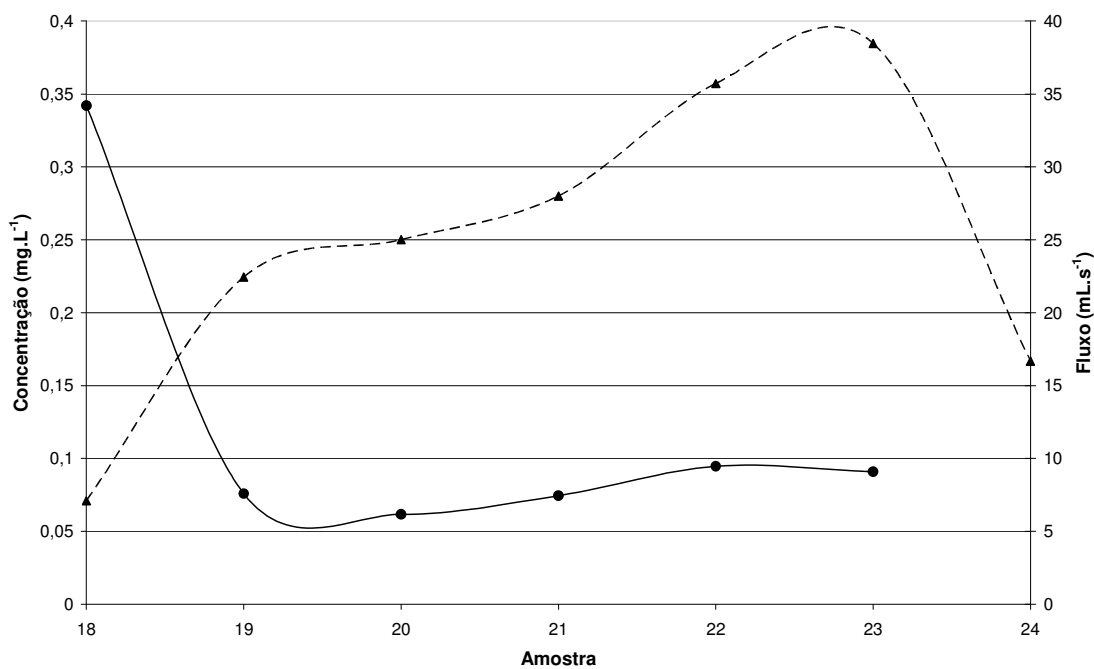


FIGURA 15 - FLUXOS DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL (▲) X CONCENTRAÇÕES DETECTADAS PARA O 2,4-D (●)
 FONTE: O autor (2010)

Os resultados da segunda e terceira simulações mostram que mesmo sob picos de infiltração e de escoamento superficial as concentrações se mantiveram em comportamento decrescente, sugerindo que grande parte da massa do pesticida degradou ou ficou retida no solo por processos de sorção.

4.1.3 Balanço de Massa

A FIGURA 16 mostra as cargas de 2,4-D medidas durante a realização do experimento. É possível notar um comportamento oscilatório para as cargas transportadas por infiltração nas três simulações, com picos mais notórios na primeira e segunda simulações, onde as cargas máximas foram de 68,48 mg e 38,48 mg, respectivamente. A oscilação com menor magnitude também foi percebida no transporte por escoamento superficial, onde a carga máxima foi de 2,09 mg no intervalo de 10 minutos.

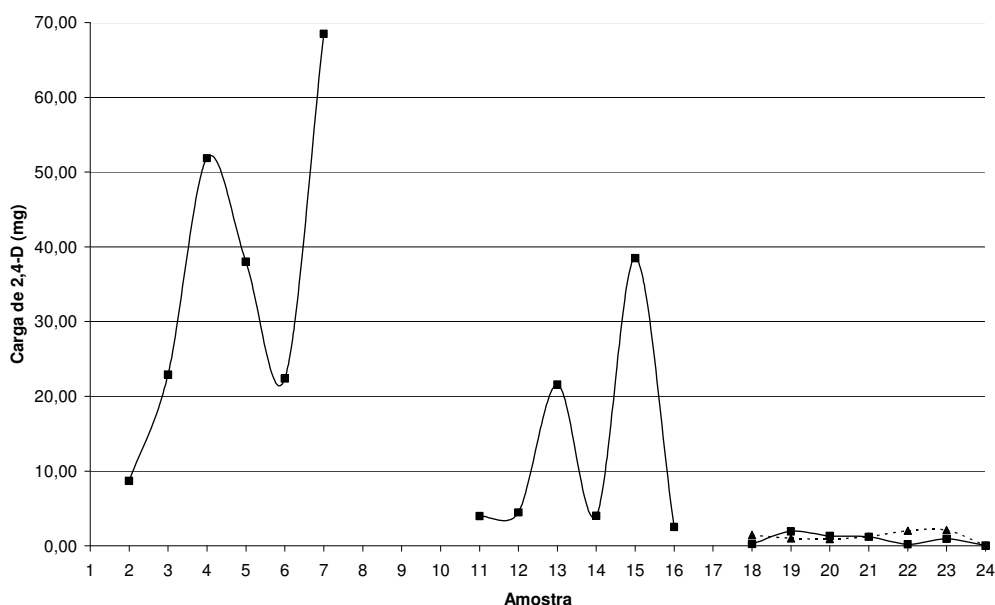


FIGURA 16 – CARGAS DE 2,4-D OBTIDAS POR INFILTRAÇÃO (■) E ESCOAMENTO SUPERFICIAL (▲) DURANTE A REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO EM LISÍMETRO
FONTE: O autor (2011)

A carga acumulada permite verificar o quanto foi transportado em relação à massa inicial do herbicida aplicado (1.007,5 mg), fazendo-se assim um balanço de massa para o experimento. A FIGURA 18 mostra que ao final do experimento, 293,47 mg foram transportadas por infiltração e 8,77 mg foram transportadas por

escoamento superficial. Em termos percentuais, 29,12% e 0,87% do total de 2,4-D aplicado foram dissipados para o ambiente por infiltração e escoamento superficial, respectivamente, totalizando uma exportação para o ambiente de 29,99%.

Conforme ilustra a FIGURA 17, 70% da massa do pesticida não foi encontrada nos processos de infiltração e escoamento superficial. Esse percentual majoritário pode ter participado de processos de retenção ou transformação, tendo o solo como reservatório final, conforme sugere Vieira *et al.* (1999). A hipótese de transformação biótica (biodegradação) deve ser considerada frente aos baixos valores de constante de adsorção pela matéria orgânica que o 2,4-D apresenta segundo a literatura (TABELA 21). Corroboram ainda nesse sentido os resultados emitidos pelo SEAGRO (TABELA 20 e Anexo I), os quais apresentam fraca adsorção e forte degradação para o 2,4-D nas condições do lisímetro instalado na UFPR.

Analisando somente o transporte por infiltração, pôde-se notar que 212,36 mg já foram transportadas logo na primeira precipitação, 75,11 mg foram transportadas na segunda e apenas 6,00 mg foram transportadas na última chuva simulada. Isso de certa forma comprova o efeito dissipador e prejudicial de chuvas que ocorrem logo após à aplicação de agrotóxicos.

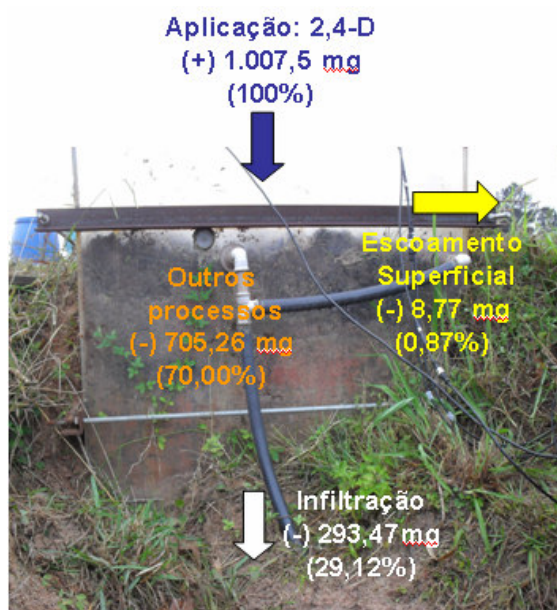


FIGURA 17 – BALANÇO DE MASSA PARA O 2,4-D NO EXPERIMENTO EM LISÍMETRO
FONTE: O autor (2011)

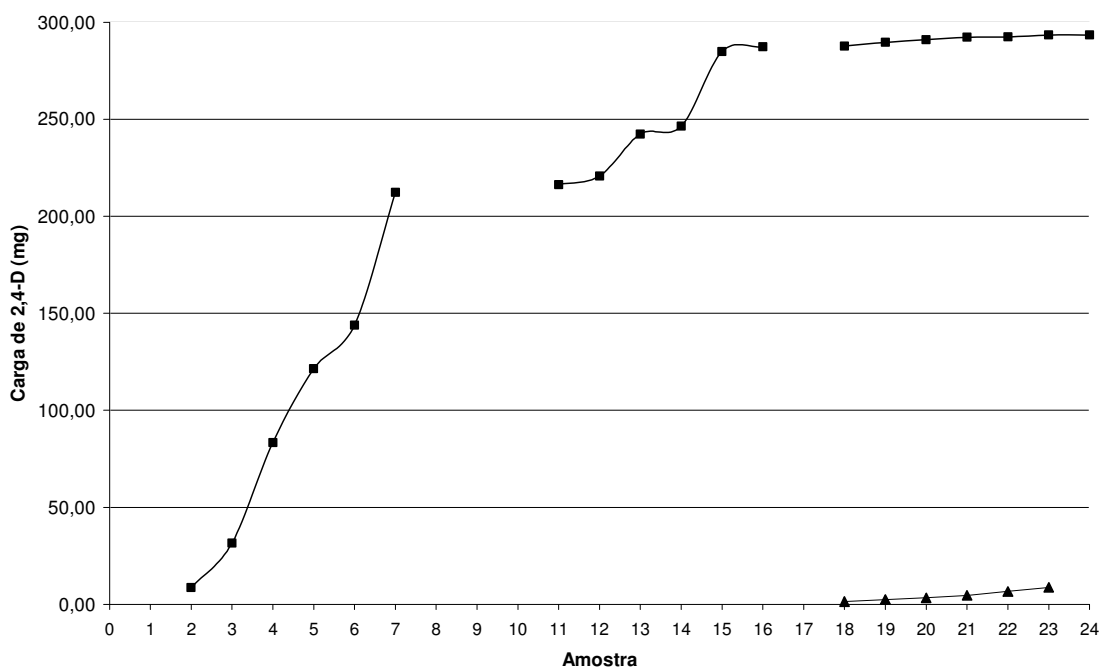


FIGURA 18 – CARGAS ACUMULADAS DE 2,4-D OBTIDAS POR INFILTRAÇÃO (■) E ESCOAMENTO SUPERFICIAL (▲) DURANTE A REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO EM LISÍMETRO

FONTE: O autor (2011)

Os resultados acima podem ser confrontados com os resultados encontrados por Queiroz *et al.* (2011) para o herbicida Glifosato. Ambos os experimentos encontraram fluxos maiores de infiltração e conseqüentemente cargas maiores também por infiltração. Em termos das cargas, os resultados mostram oscilações maiores nos valores medidos; e a massa da aplicação inicial de herbicida foi aqui 14 vezes maior do que aquela praticada por Queiroz *et al.* (2011).

Em relação às cargas totais, o transporte por infiltração e escoamento superficial obtido para o 2,4-D foi de 29,12% e 0,87%, respectivamente, enquanto que Queiroz *et al.* (2011) encontraram 15,4% e 1,7% para o Glifosato.

Destaca-se que os experimentos apesar de apresentarem metodologias experimentais semelhantes, não são perfeitamente comparáveis, pois foram conduzidos em tipos de solo diferentes, com pesticidas diferentes e com metodologias analíticas também diferentes. Contudo, a comparação é uma ferramenta interessante e é sintetizada na

TABELA 17.

TABELA 17 - COMPARAÇÃO ENTRE OS EXPERIMENTOS COM HERBICIDAS

ASPECTOS A SEREM COMPARADOS	EXPERIMENTO COM O 2,4-D	EXPERIMENTO COM O GLIFOSATO*
Local	Curitiba-PR	Lontras-SC
Tipo de solo	Latossolo Vermelho-Amarelo	Cambissolo
Textura nos primeiros 30 cm	Média (39% silte, 28% argila)	Média (50% silte, 15% argila)
Matéria orgânica nos primeiros 30 cm	1,64%	2,4%
CTC média	26,32 cmol.L ⁻¹	23,28 cmol.L ⁻¹
Herbicida	2,4-D	Glifosato
Simulações de chuva	45 mm.h ⁻¹ em 90 min 45 mm.h ⁻¹ em 75 min 115 mm.h ⁻¹ em 75 min	136 mm.h ⁻¹ em 60 min 173 mm.h ⁻¹ em 60 min
Tempo entre aplicação e início das simulações	15h 38h 46h	24 h 48 h
Carga inicial aplicada	1.007,5 mg	72,0 mg
Carga acumulada na infiltração	293,47 mg	11,06 mg
Carga acumulada no escoamento superficial	8,77 mg	1,25 mg

FONTE: O autor (2011) e QUEIROZ *et al.* (2011)*.

4.1.4 Equação do Transporte Aplicada ao Experimento em Lisímetro

Das soluções analíticas para a equação do transporte apresentadas na seção 2.1.5.2, a EQUAÇÃO 5 apresentou-se mais aplicável à representação do experimento realizado em lisímetro. Trata-se de uma equação utilizada para a dispersão de contaminantes no meio aquático, que considera contaminante não conservativo, fonte de lançamento pontual e instantânea.

Os resultados obtidos no ajuste da solução analítica (EQUAÇÃO 5) podem ser observados na FIGURA 19, onde as curvas tracejadas representam os perfis modelados e a curva contínua representa as concentrações medidas. Pode-se observar que a solução analítica não reproduz as oscilações de concentração medidas em laboratório, fornecendo apenas o comportamento geral da dissipação do herbicida. O equacionamento usado assume que o pico de concentração ocorre no início do transporte, sendo verificado experimentalmente que esse pico ocorre com retardo.

A solução analítica se aproximou dos resultados reais quando o coeficiente de dispersão hidrodinâmica recebeu valores da ordem de 5 a 10 m².s⁻¹ e a constante de reação recebeu valores da ordem de 10⁻⁴ s⁻¹. Destaca-se que a ordem de

grandeza do coeficiente de dispersão hidrodinâmica é compatível com os resultados apresentados por Oliver *et al.* (1998), que obtiveram o valor médio $D=17,75 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

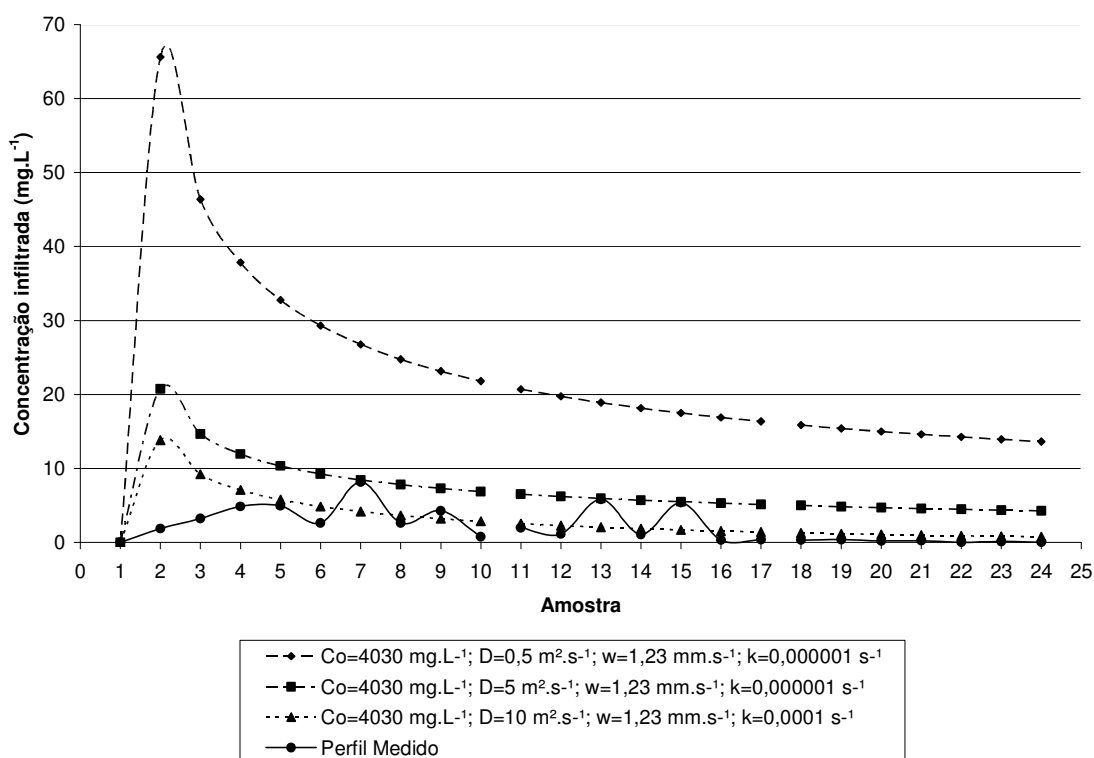


FIGURA 19 – COMPARAÇÃO ENTRE O PERFIL MEDIDO E PERFIS OBTIDOS POR SOLUÇÃO ANALÍTICA PARA O EXPERIMENTO COM O HERBICIDA 2,4-D
FONTE: O autor (2011)

O aumento no valor do coeficiente de dispersão se fez necessário para rebaixar a curva superior obtida, obtendo-se a curva com quadrículas (■), a qual se ajustou aos picos das concentrações medidas. Um novo aumento no valor do coeficiente de dispersão seguido de um aumento de cem vezes no valor da constante de reação permitiu a confecção da curva com triângulos (▲), a qual representa razoavelmente o comportamento decrescente das concentrações medidas.

Tais ajustes nas curvas obtidas com a solução analítica possivelmente foram necessários por se tratar de um equacionamento desenvolvido para sistemas binários, ou seja, para a dispersão de um poluente em um ambiente; no caso da solução utilizada o ambiente de dispersão é a água. No experimento realizado, o 2,4-D interagiu não só com a água na qual foi dissolvido, mas também com o solo por onde percolou. Essa interação com o solo, que não é unidimensional, revelou-se

não bem representada na concepção utilizada, sendo necessária maior sofisticação matemática (com incorporação de mais dimensões) para sua fiel representação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO DO LISÍMETRO

Os resultados da amostragem de solo feita em ponto lateral ao lisímetro são apresentados na TABELA 18. Essa caracterização foi feita com base em análises de rotina, tipicamente realizadas para verificação das condições de fertilidade. Em linhas gerais essa caracterização revelou alto teor de matéria orgânica nos primeiros 10 cm e teores muito baixos nas demais profundidades avaliadas. O pH apresentou-se baixo para a produção agrícola e as concentrações de alumínio por demais elevadas, sendo extremamente tóxicas nas profundidades 30 cm e 60 cm. A capacidade de troca catiônica (CTC), que traduz a quantidade de cátions que um solo pode adsorver ou trocar, foi de 19,8 cmol.dm^{-3} ; 26,32 cmol.dm^{-3} ; 23,69 cmol.dm^{-3} nas profundidades 10 cm, 30 cm e 60 cm respectivamente; valores considerados altíssimos para as texturas ocorrentes.

TABELA 18 - RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLO

PARÂMETRO		AMOSTRA Z = 10cm	AMOSTRA Z = 30 cm	AMOSTRA Z = 60 cm
pH		4,40	3,80	3,80
M.O. (g.dm^{-3})		42,90	8,10	2,70
P Mehlich (mg.dm^{-3})		1,30	1,00	2,20
Complexo Sortivo (cmol.dm^{-3})	K	0,25	0,20	0,21
	Ca	8,40	4,70	4,60
	MG	4,80	6,60	6,20
	Al	0,50	7,00	6,70
	H + Al	6,37	14,84	12,70
	Soma de bases	13,44	11,48	10,99
	CTC	19,81	26,32	23,69
Saturações (%)	Bases V%	67,90	43,60	46,40
	Al M%	3,90	37,90	37,90
	Ca	42,50	17,90	19,30
	Mg	24,10	25,00	26,20
	K	1,30	0,80	0,90
Relação entre Cátions	Ca/MG	1,8/1	0,7/1	0,7/1
	Ca/K	33,7/1	23,5/1	21,8/1
	Mg/K	19,1/1	32,9/1	29,5/1
Análise Granulométrica	Areia	26	33	34
	Silte	35	39	40
	Argila	39	28	26
Classe textural		Argilosa	Média	Média

FONTE: O autor (2011)

Importante e necessária se faz a conversão da matéria orgânica (MO) em carbono orgânico (CO), que segundo Macedo (2009) e Costa (2003) pode ser obtida pela relação de Van Bemmelen:

$$\frac{MO}{CO} = 1,724 \quad (9)$$

Utilizou-se a densidade para Latossolos de $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (EMBRAPA, 1984) para conversão da MO (g.dm^{-3}) em teores de CO (%). Os resultados são apresentados na TABELA 19.

TABELA 19 - TEORES DE CARBONO ORGÂNICO (%) NO SOLO ESTUDADO

Z (CM)	CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA (g.dm^{-3})	TEOR (%)
10	42,90	2,76
30	8,10	0,52
60	2,70	0,17
Média	17,9	1,15

FONTE: O autor (2011)

Em linhas gerais, o comportamento das amostras do lisímetro revelou nítido decréscimo nos teores de CO da superfície para a profundidade de 60 cm. A média para o perfil de solo amostrado foi de 1,15% de CO para o solo do lisímetro.

Neste trabalho, entretanto, busca-se utilizar dos resultados apresentados na TABELA 18, comumente obtidos e analisados por produtores, agrônomos e técnicos agrícolas, aqueles mais relevantes para a previsão do destino ambiental de agrotóxicos.

Matallo *et al.* (2003) utilizaram carbono orgânico, macroporosidade, microporosidade, condutividade hidráulica e textura para avaliar o comportamento dos herbicidas Tebutiuron e Diuron em solos da região de Ribeirão Preto-SP; usando, portanto parâmetros predominantemente físicos. Arantes *et al.* (2006) utilizaram textura, teores de óxidos, pH, matéria orgânica, carbono orgânico e todo o complexo sortivo, primando por parâmetros químicos para avaliar a sorção de Atrazina em diferentes tipos de solos.

4.3 CONSULTAS AO SEAGRO

As consultas ao SEAGRO foram realizadas com os dados de entrada da TABELA 13. Os resultados obtidos nessa consulta são apresentados na TABELA 20, a seguir.

TABELA 20 - RESULTADOS DAS CONSULTAS AO SEAGRO

DADO	ÁREA DO LISÍMETRO (CURITIBA)	
	2,4-D	GLIFOSATO
Textura predominante	Média	Média
Valor de acordo com o Sistema de Cores de Munsell	4,0	4,0
Mineral predominante na argila do solo	Caolinita e esmectita	Caolinita e esmectita
Pedregosidade	Não ocorre	Não ocorre
% de areia	31	31
% de argila	31	31
pH do solo	4,00	4,00
Avaliação da adsorção com o solo	Fraca	Forte
Escoamento durante época de chuvas	Imperfeito ocorre acúmulo	Imperfeito ocorre acúmulo
Característica da zona rotífera na primavera e verão	Levemente úmida	Levemente úmida
Avaliação da degradação + volatilização	Forte	Fraca
Risco de enriquecimento da zona rotífera	Fraco	Forte
Nível médio anual do aquífero (m)	4,0	4,0
Espessura entre a zona rotífera e o aquífero (m)	3,0	3,0
Precipitação média anual (mm)	1.500	1.500
Evaporação média anual (mm)	745	745
Permeabilidade do solo em condições saturadas (cm.dia ⁻¹)	80,0	80,0
Cobertura do solo predominante	Arado / revolvido	Arado / revolvido
Risco de contaminação de águas subterrâneas	Muito forte	Muito forte

FONTE: O autor (2011)

O 2,4-D apresentou tendência à eliminação, que é a soma dos processos de degradação e volatilização. Porém, dada sua pressão de vapor de $5,5 \times 10^{-7}$ Pa, praticamente mil vezes menor que 10^{-4} Pa, a volatilização pode ser considerada desprezível e a degradação é o processo predominante na eliminação. O risco de contaminação de águas subterrâneas foi considerado muito forte e a adsorção em relação ao solo foi avaliada como fraca no solo do lisímetro. O risco de enriquecimento da zona rotífera com 2,4-D foi avaliado pelo SEAGRO como fraco, certamente devido à forte eliminação por degradação.

O Glifosato, por sua vez, apresentou forte adsorção ao solo e forte risco de enriquecimento da zona rotífera, com fraca eliminação para as condições do lisímetro. Assim como para o 2,4-D, os resultados dados pelo SEAGRO apontaram para um risco muito forte de contaminação de águas subterrâneas.

No geral, observou-se que os resultados obtidos foram úteis para avaliação do comportamento de agrotóxicos, principalmente para avaliação comparativa entre ingredientes ativos e entre diferentes condições de simulação. Algumas possíveis incompatibilidades puderam ser observadas, pois se espera que uma forte adsorção ao solo implique em um baixo risco de contaminação de águas subterrâneas, o que não ocorreu com o Glifosato. O risco muito forte de contaminação de águas subterrâneas, igual para os três ingredientes ativos, não confere com resultados obtidos por Amarante Júnior *et al.* (2002) e Arantes *et al.* (2006), os quais apontam para o maior risco de contaminação de outros compartimentos ambientais.

Em suma, o SEAGRO apontou para um alto risco de contaminação de águas subterrâneas para os dois ingredientes ativos; para um risco forte de enriquecimento da zona rotífera decorrente de uma adsorção forte para o Glifosato; e para uma forte eliminação do 2,4-D.

4.3.1 Análise de Sensibilidade do SEAGRO

Os resultados completos das consultas feitas para análise da sensibilidade do sistema especialista à variação de alguns parâmetros de entrada podem ser vistos no Anexo I. Em linhas gerais, puderam ser observadas poucas variações nas respostas do sistema especialista frente às variações empregadas.

Em relação aos resultados apresentados na TABELA 20, o aumento no percentual de argila do solo do lisímetro a 60% e 70% elevou a adsorção do glifosato ao solo e o risco de enriquecimento da zona rotífera de forte para muito forte.

O aumento no percentual de areia até 60% e 70%, por outro lado, diminuiu a adsorção dos dois ingredientes ativos: do 2,4-D de fraca para muito fraca e do glifosato de forte para média. Esse aumento no percentual de areia afetou ainda o enriquecimento da zona rotífera, diminuindo o risco dessa ocorrência para o Glifosato de forte para médio.

Considerando o escoamento com característica de solo submerso durante as chuvas, os resultados não variaram em relação à TABELA 20. Porém, numa condição de escoamento rápido, sem acúmulos, o 2,4-D apresentou aumento na eliminação de forte para muito forte.

Quanto ao risco de contaminação de águas subterrâneas, predominantemente classificado como muito forte (risco máximo) para os dois ingredientes ativos, só houve alteração dessa classificação quando da modificação do nível médio anual do aquífero. Para o 2,4-D, valores entre 4 e 13 metros mantiveram a classe de risco como muito forte; valores entre 13 e 30 metros reduziram o risco para forte; e valores maiores do que 30 metros para médio. Para o Glifosato, somente com valores maiores do que 30 metros para o nível médio anual do aquífero é que o risco de contaminação de águas subterrâneas diminuiu de muito forte para forte.

4.4 QUOCIENTES DE RISCO AMBIENTAL

4.4.1 Avaliação do Risco para o 2,4-D

Considerando os resultados obtidos no experimento realizado com o herbicida 2,4-D, verificou-se que o quociente de risco (QR) apresentou valores altos na grande maioria das amostras considerando os padrões de concentração dados pelas Resoluções do CONAMA nº 357/2005 e 396/2008 para águas superficiais e subterrâneas, respectivamente.

Utilizando como concentração de efeito adverso (CEA) o valor de $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, para águas superficiais Classe 1, o QR foi maior do que um em 100% das amostras, findando o experimento com o valor de 22,5. Isso significa que mesmo após três precipitações e passadas quase 48 horas da aplicação, a concentração de 2,4-D no escoamento superficial ainda era 22,5 vezes maior que o limite legal.

Utilizando como CEA o valor de $30,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, padrão para águas superficiais Classe 3, o QR também foi maior que um em 100% das amostras, porém, findando o experimento com o valor de 3,00 (FIGURA 20).

Para águas subterrâneas, a concentração limite para consumo humano é de $30,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o QR apresentou valor menor que um em 4,16% das amostras,

próximo a um em 8,33% das amostras, e maior que um em 87,51% das amostras; findando o experimento com o valor de 1,07 (FIGURA 21).

Considerando o limite para águas subterrâneas com uso preponderante recreação ($100,0 \mu\text{g.L}^{-1}$), o QR apresentou valor menor que um em 12,5% das amostras, próximo a um em 4,16% das amostras, e maior que um em 83,34% das amostras; findando o experimento com o valor de 0,32.

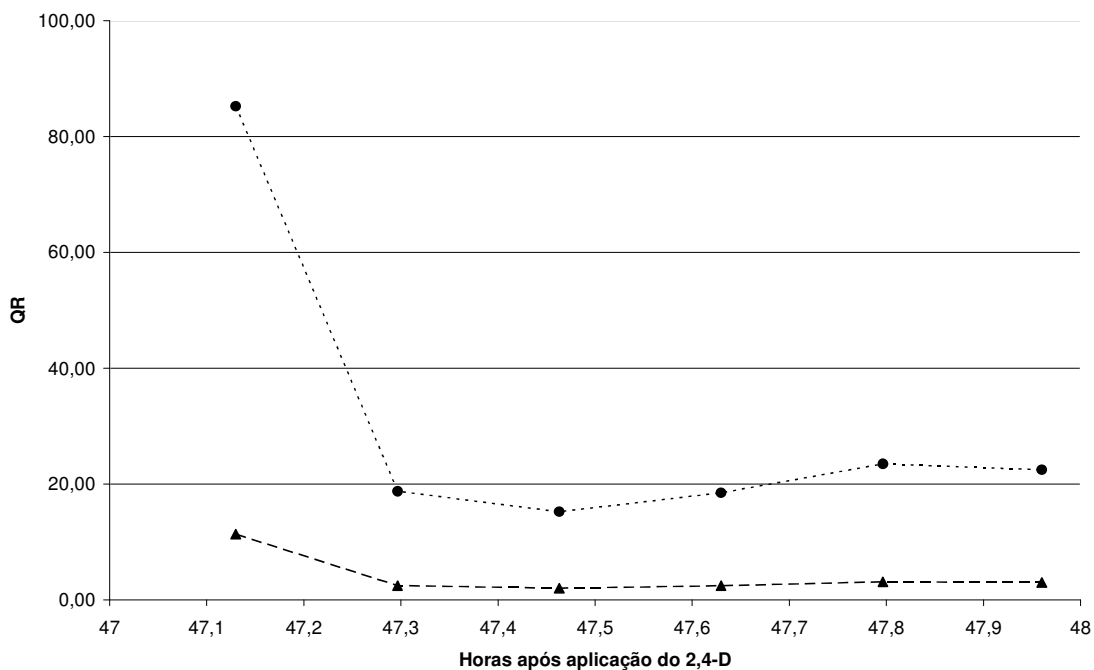


FIGURA 20 – COEFICIENTES DE RISCO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS CLASSE 3 (▲) E CLASSE 1 (●)
 FONTE: O autor (2011)

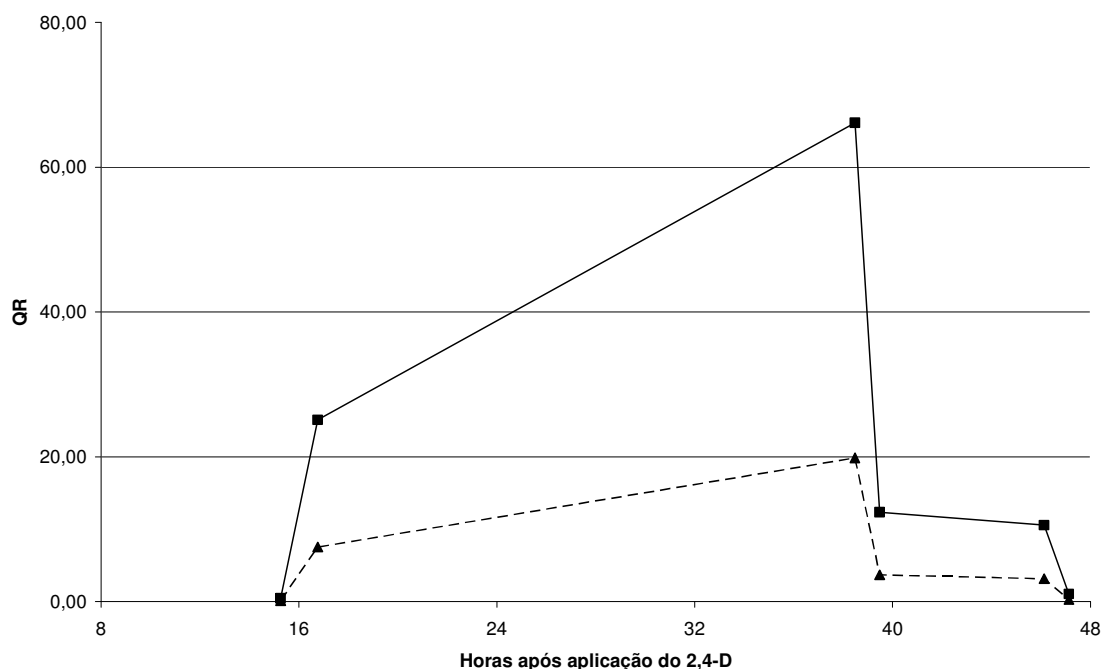


FIGURA 21 – COEFICIENTES DE RISCO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE CONSUMO HUMANO (■) E DE USO RECREAÇÃO (▲)
 FONTE: O autor (2011)

Dos resultados acima, pode-se notar que o risco de contaminação, avaliado unicamente com base no QR, existe em razoáveis proporções nas horas subsequentes à aplicação do herbicida 2,4-D, não existindo dois dias após a aplicação.

4.4.2 Avaliação do Risco para o Glifosato

Considerando os resultados obtidos no experimento realizado com o herbicida Glifosato (QUEIROZ *et al.*, 2011), verificou-se que o quociente de risco (QR) apresentou valores acima da unidade somente para algumas amostras de escoamento superficial.

Utilizando como concentração de efeito adverso (CEA) o valor de 65,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, para águas superficiais Classe 1, o QR foi maior do que um em 70% das amostras, findando o experimento com o valor zero. O valor do QR tornou-se menor do que a unidade aproximadamente 48,5 horas após a aplicação.

Utilizando como CEA o valor de $280,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, padrão para águas superficiais Classe 3, o QR também foi maior que um em 30% das amostras, findando o experimento também com o valor zero (FIGURA 22).

Para águas subterrâneas, a concentração limite para consumo humano é de $500,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para o uso recreação é de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$. Para ambos os limites o QR não passou da unidade (FIGURA 23).

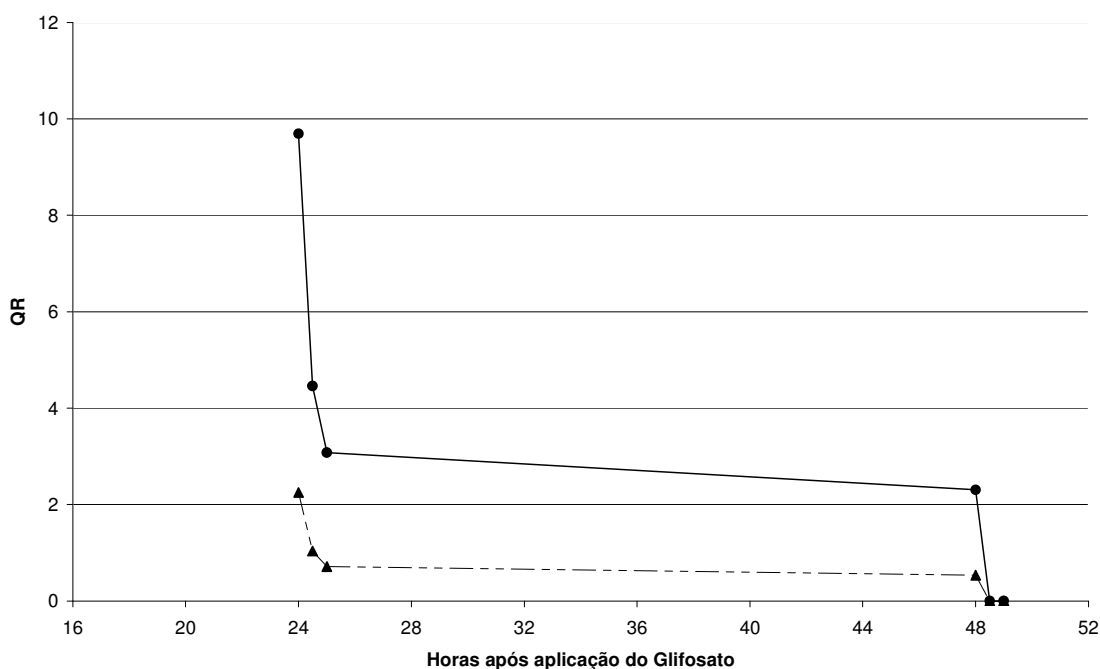


FIGURA 22 – COEFICIENTES DE RISCO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS CLASSE 3 (▲) E CLASSE 1 (●)
 FONTE: QUEIROZ *et al.* (2011) e o autor (2011)

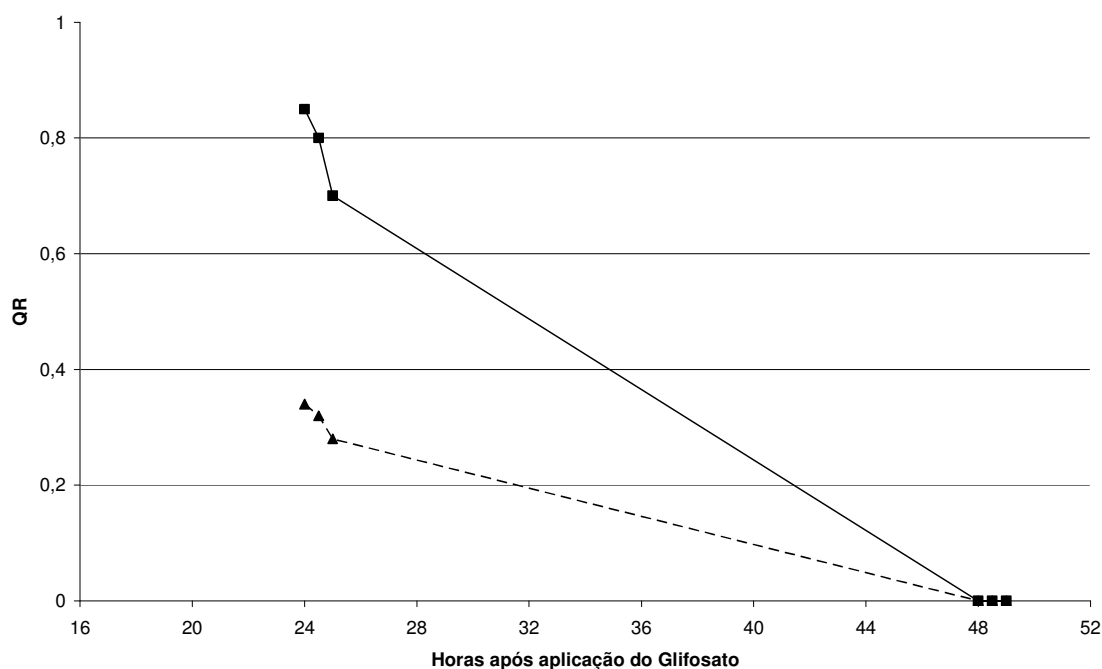


FIGURA 23 – COEFICIENTES DE RISCO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE CONSUMO HUMANO (■) E DE USO RECREAÇÃO (▲)
 FONTE: QUEIROZ *et al.* (2011) e o autor (2011)

Dos resultados acima, pode-se notar que o risco de contaminação, avaliado unicamente com base no QR, existe em pequenas proporções nas horas subsequentes à aplicação do herbicida Glifosato, somente para águas superficiais.

4.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos experimentalmente podem ser comparados com os principais indicadores dos processos de transporte (como o índice de GUS, por exemplo) apresentados na seção 2.1.5, para verificação dos potenciais compartimentos ambientais a serem mais afetados pelos ingredientes ativos 2,4-D e Glifosato.

Os valores da constante de adsorção pela matéria orgânica (K_{oc}) foram obtidos na literatura para possibilitar o cálculo do índice de GUS para os ingredientes ativos. Para o Glifosato, os valores de 884 mL.g^{-1} para solo arenoso e 60.000 mL.g^{-1} para solo argiloso-siltoso foram considerados, sendo 21.699 mL.g^{-1} o valor médio de referência segundo Queiroz *et al.* (2011). Para o 2,4-D, foram

utilizados os valores de 88.948 mL.g^{-1} (VIEIRA *et al.*, 1999), 56 mL.g^{-1} (PINHEIRO *et al.*, 2011) e 19,6 a $109,0 \text{ mL.g}^{-1}$ (USEPA, 2009).

De posse desses valores de K_{oc} e dos valores de $TS_{1/2}$ apresentados na seção 2.1.4, foram calculados os seguintes índices de GUS por meio da EQUAÇÃO 1:

TABELA 21 - VALORES DO ÍNDICE DE GUS PARA DIFERENTES CONSTANTES DE ADSORÇÃO E TEMPOS DE MEIA VIDA NO SOLO

INGREDIENTE ATIVO	$TS_{1/2}$ (DIAS)	K_{oc} (mL/g)	GUS
Glifosato	38	21.699	-0,53
Glifosato	38	884	1,66
Glifosato	38	60.000	-1,22
Glifosato	7,5	21.699	-0,29
Glifosato	835	21.699	-0,98
Glifosato	7,5	884	0,92
Glifosato	7,5	60.000	-0,68
2,4-D	7	88.948	-0,80
2,4-D	4,6	56	1,49
2,4-D	17,2	56	2,78
2,4-D	10,9	56	2,33
2,4-D	10,9	19,6	2,80
2,4-D	10,9	109	2,03
2,4-D	10,9	64,3	2,27

FONTE: O autor (2011)

Dos resultados da TABELA 21, pode-se verificar que os valores obtidos para o índice de GUS do Glifosato remetem a não ocorrência de lixiviação para esse ingrediente ativo ($GUS < 1,8$), enquanto que para o 2,4-D, a maioria dos valores do índice esteve na faixa 1,8 a 2,8; considerada de transição, onde a lixiviação pode ocorrer.

Tais índices apresentam-se de certa forma compatíveis com os resultados obtidos nos experimentos em lisímetro realizados por esta pesquisa e por Queiroz *et al.* (2011). Esses trabalhos encontraram perdas por lixiviação de 29,12% para o 2,4-D e 15,4% para o Glifosato, ou seja, aquele infiltra mais do que este.

Pode-se notar que o índice de GUS é fortemente influenciado pelo valor de K_{oc} adotado, sendo que altos valores contribuem para a diminuição da possibilidade de lixiviação (conforme EQUAÇÃO 1).

Considerando os principais indicadores de transporte de pesticidas para águas subterrâneas constantes na TABELA 6 (FILIZOLA *et al.*, 2005), nota-se que os valores de referência não apontam grandes tendências de risco para os ingredientes ativos analisados.

Para águas superficiais, o Método de Goss apresentado na TABELA 7, alimentado com as informações dos ingredientes ativos não mostrou faixas de valores que enquadrassem proximamente os ingredientes ativos analisados, devido à grande variabilidade nos valores de tempo de meia-vida no solo e, principalmente, constante de adsorção pela matéria orgânica.

Para o Glifosato, adotando-se $K_{oc} = 21.699 \text{ mL.g}^{-1}$ e $TS_{1/2} = 38$ dias, além da solubilidade em água de 12.000 mg.L^{-1} , obtém-se alto potencial de transporte dissolvido em água e um médio potencial de transporte associado ao sedimento, segundo o método de Goss.

Para o 2,4-D ao se considerar $K_{oc} = 56,0 \text{ mL.g}^{-1}$, $TS_{1/2} = 7$ dias, solubilidade em água de 23.180 mg.L^{-1} , encontrou-se um médio potencial de transporte dissolvido em água e um baixo potencial de transporte associado ao sedimento.

A extrapolação dos resultados obtidos em lisímetros para áreas de bacias hidrográficas certamente forneceria estimativas superestimadas para o transporte dos ingredientes ativos estudados. Queiroz *et al.* (2011), Carter (2000) e Spadotto (2006) apresentam estimativas de perdas por escoamento superficial em condições de campo (áreas agrícolas) com valores na ordem de 0,001% a 1,0 % do total aplicado; além de perdas por lixiviação da ordem de 5,0% (vide TABELA 10). Os experimentos com 2,4-D e Glifosato encontraram perdas por escoamento superficial da ordem de 0,87% e 1,7% e por lixiviação da ordem de 29,12% e 15,4%, em relação à carga aplicada.

O Lysimeter Research Group (LRG, 2008) apresenta alguns “problemas” inerentes do uso de lisímetros, que induzem, em linhas gerais, alterações nas condições hidráulicas naturais do solo e dificultam a extrapolação de resultados obtidos. Entre esses problemas, que se aplicam mais aos lisímetros tipo tanque, pode-se destacar:

- Desvio de fluxos: o fluxo lateral é interrompido pelas paredes do lisímetro;
- Efeitos de fronteira nas laterais: a propagação das plantas e raízes é impedida podendo gerar descontrole no escoamento superficial da água;
- Efeitos de fronteira no fundo: o perfil natural do solo é modificado pela presença do fundo do lisímetro e dos coletores, que podem gerar acúmulos de água;

Acrescenta-se a essa lista a formação de caminhos preferenciais (Anexo II-e), que funcionam como “rios” que carregam solutos para o fundo do perfil diminuindo o contato com as partículas do solo (MARTINS *et al.*, 2006).

A simulação de chuvas após a aplicação dos herbicidas, tanto no experimento realizado por esta pesquisa quanto naquele realizado por Queiroz *et al.* (2011), induz o transporte dos ingredientes ativos e gera um transporte preferencial. Em experimento com chuvas reais (não simuladas) sobre lisímetros, Martins *et al.* (2006) encontraram perdas máximas por lixiviação de 6,0% para o inseticida Carbofuran, valor bem menor que o encontrado por chuvas simuladas. Contudo, chuvas de variadas intensidades após a aplicação de agrotóxicos podem ocorrer e tais ocorrências implicam em riscos ao ambiente, além de prejuízos financeiros ao produtor.

Em relação aos experimentos em lisímetro, cabe ainda destacar que embora as perdas em relação à carga aplicada tenham sido maiores no transporte para águas subterrâneas, o experimento conduzido por Queiroz *et al.* (2011), ao gerar três eventos de escoamento superficial e três de infiltração, mostrou que as concentrações maiores foram encontradas no transporte por escoamento superficial. Essa informação é ratificada pelos resultados da pesquisa realizada por Kraisch (2009), na bacia do rio Itajaí, e revela o importante papel atenuador do solo ao realizar uma filtragem para a manutenção da qualidade das águas subterrâneas.

Outro fator que merece ser relevado é a contribuição da vazão (ou do fluxo) no arraste das moléculas dos herbicidas. Como as cargas foram calculadas pelo produto entre concentração, fluxo (vazão) e tempo de amostragem; é de se esperar que os fluxos contribuam significativamente na quantidade de massa transportada. Isso ocorreu nos experimentos com 2,4-D e com o Glifosato, ou seja, cargas maiores foram transportadas para águas subterrâneas porque os fluxos de infiltração foram maiores que os de escoamento superficial.

5 CONCLUSÕES

A presente pesquisa, ao mostrar o crescente consumo de agrotóxicos no Brasil e no Paraná, selecionou os dois ingredientes ativos mais comercializados como herbicidas para um estudo de transporte.

Os experimentos em lisímetro - realizados sob metodologias semelhantes, porém em condições de campo e por pesquisas distintas – permitiram avaliar o transporte dos ingredientes ativos por infiltração (lixiviação) e escoamento superficial. Os resultados obtidos mostraram uma convergência para o risco de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos, principalmente considerando o transporte preferencial que ocorre durante eventos de precipitação.

Mostrou-se que tal transporte preferencial é um dos forçantes de maior risco para águas subterrâneas e, ainda que por um curto lapso de tempo, age na lixiviação de agrotóxicos contribuindo para o carreamento desses poluentes.

Conforme apontado na revisão bibliográfica, ambos os ingredientes ativos estudados não oferecem grandes riscos de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Entretanto, nas primeiras 24h ou 48h após a aplicação, a ocorrência de chuvas pode aumentar significativamente o risco de contaminação de águas subterrâneas, principalmente em áreas onde o aquífero freático estiver próximo da superfície.

A solução analítica da equação do transporte utilizada mostrou o comportamento decrescente do perfil de concentrações, porém os resultados modelados se aproximaram dos resultados medidos somente após ajustes, em especial, aumento no coeficiente de dispersão e aumento na constante de reação.

O sistema especialista consultado - SEAGRO, além de prático e de fácil utilização, mostrou resultados úteis para a avaliação do comportamento de agrotóxicos, principalmente para avaliação comparativa entre ingredientes ativos e entre diferentes condições de simulação. Mostrou convergência para um risco maior de contaminação de águas subterrâneas, em detrimento de outros compartimentos ambientais, sendo essa tendência mantida com a variação de diversos de seus parâmetros. O risco muito forte de contaminação de águas subterrâneas, igual para os ingredientes ativos analisados, não confere com a maioria dos resultados da

literatura, os quais apontam para o maior risco de contaminação de outros compartimentos ambientais.

Por fim, mesmo com os altos custos construtivos envolvidos, o uso de lisímetros para a verificação do comportamento ambiental de pesticidas deve ser incentivado; principalmente com a instalação dessas estruturas em áreas agrícolas, onde as condições de solo, cobertura vegetal, chuva e aplicação são as mais reais possíveis. Recomenda-se a continuidade da pesquisa com pesticidas em lisímetros, lembrando que classes menos usadas como fungicidas e inseticidas; e mesmo outras tantas formulações de herbicidas, carecem de pesquisas de campo. Recomenda-se também o estudo mais aprofundado das características do solo que são mais relevantes para o transporte de pesticidas, incluindo, entre outras, a avaliação da porosidade, que não foi abordada neste estudo.

Destaca-se ainda que os lisímetros podem ser utilizados para a avaliação do transporte de outros contaminantes, através da simulação de acidentes ambientais com combustíveis, insumos da indústria farmacêutica ou química, entre outros.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, R. G. et. al. **Lysimeters for evaporation and environmental measurements.** *American Society of Civil Engineers*, 1991. 444p.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M. **Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis.** *Talanta*, 60, 115-121, 2003.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação.** *Química Nova*, 25, 4, 589-593, 2002.
- ANDEF – **Associação Nacional de Defesa Vegetal.** 2009. Disponível em: <www.andef.com.br/home>, Acesso em: Janeiro de 2011.
- ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A. **Sorção da Atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das Mortes – MG.** *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 16, 101-110, 2006.
- ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABAKERLI, R. B. **Biodegradação de Glifosato em dois solos brasileiros.** *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 13, 157-164, 2003.
- BELTMAN, W. H. J.; BOESTEN, J. J. T. I.; ZEE, S. E. A. T. M. **Analytical modeling of effects of application frequency on pesticide concentrations in wells.** *Ground Water*. 34, 470-480, 1996.
- BLUME, H. P., AHLSDORF, B. **Prediction of pesticide behavior in soil by means of simple field tests.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 26, 313-332, 1993.
- CAMPOS, R. C. **Determinação da cor do solo e sua utilização na predição dos teores de hematita.** Piracicaba, Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2001.
- CARTER, A. D. **Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes.** *Weed Research*, 40, 113-122, 2000.
- CASTRO, N. R. A.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M. **Lixiviação do inseticida Thiamethxam em macrolisímetros de duas classes de solo.** *Revista Ciência e Agrotecnologia*, 32, 6, 1818-1823, 2008.
- COSTA, F. S. **Propriedades físicas de um latossolo bruno afetadas pelos sistemas plantio direto e preparo convencional.** *Revista Brasileira Ciência do Solo*, 27, 527-535, 2003.
- CRUZ, F. A. **Instalação e calibração de lisímetro de pesagem e determinação da evapotranspiração de referência para a região de Seropédica-RJ.** Seropédica, Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- CUNHA, J. P. R. **Simulação da deriva de agrotóxicos em diferentes condições de pulverização.** *Ciência e Agrotecnologia*, 32, 5, 1616-1621, 2008.

DABROWSKI, J. M.; PEALL, S. K. C.; NIEKERK, A. V. **Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination.** *Water Research*, 36, 4975-4984, 2002.

D'AGOSTINHO, A. & FLUES, M. **Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de Benzo(A) Pireno em solo por Isotermas de sorção.** *Química Nova*. 29, 4, 657-661, 2006.

DOW AGROSCIENCES. **Bula de uso do herbicida DMA 806 BR.** Midland, EUA, 2009.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná.** Londrina, 1984.

FAGGIANO, L.; ZWART, D.; GARCIA-BERTHOU, E. **Patterning ecological risk of pesticide contamination at the river basin scale.** *Science of the Total Environment*. 408, 2319-2326, 2010.

FARIA, R. T.; CAMPECHE, L. F. S. M.; CHIBANA, E. Y. **Construção e calibração de lisímetros de alta precisão.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 10, 1, 237-242, 2006.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. R.; ABAKERLI, R. B. **Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada.** *Revista Brasileira de Agrociência*. 11, 2, 245-250, 2005.

FISCHER, H. B.; LIST, E. J.; KOH, C. R. **Mixing in inland and coastal waters**, New York: Academic Press, 1979.

FREIJER, J. I.; VELING, E. J. M.; HASSANIZADEH, S. M. **Analytical solutions of the convection-dispersion equation applied to transport of pesticides in soil columns.** *Environmental Modelling & Software*. 13, 139-149, 1998.

FROEHNER, S., MARTINS, R. M. **Avaliação do destino e bioacumulação de Benzo(A)Pireno através de simulação computacional.** *Química Nova*. 31, 5, 1089-1093, 2008.

GARCIA, C. S. **Sistema especialista para avaliação do comportamento de pesticidas em bacias hidrográficas.** Curitiba, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

GTZ - Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit. **Guia de protección ambiental: material auxiliar para la identificación y evaluación de impactos ambientales.** Eschborn. 1996.

GUENZI, W. D. **Pesticides in soil and water**, Madison: Soil Science of America, 1974.

IAPAR. **Precipitação média anual do Paraná.** 2010. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=595>>, Acesso em: Novembro de 2010.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil – uma abordagem ambiental.** Brasília. 2010.

IBAMA 84 - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Resolução nº. 84 de outubro de 1996.

- IBGE. **Mapa de solos do Brasil**. 2001. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/solos/viewer.htm>>, Acesso em: Abril de 2011.
- IBGE. **Produção agrícola municipal (PAM) 2008**. 2009. Disponível em: <<http://www.paranaonline.com.br/editoria/economia/news/403863/?noticia=PARANA+E+O+SEGUNDO+NO+VALOR+DA+PRODUCAO+AGRICOLA>>, Acesso em: Novembro de 2009.
- IBGE. **Produção de grãos no Brasil em 2010 – estimativas**. 2011. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/economia/conteudo.phtml?tl=1&id=1084182&tit=Parana-liderou-producao-de-graos-em-2010>>, Acesso em: Janeiro de 2011.
- KAMRIN, M. A. **Pesticide profiles – toxicity, environmental impact and fate**, Michigan: CRC Press LLC. East Lansing, 1997.
- KRAISCH, R. **Presença de agroquímicos em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC**. Blumenau, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau, 2009.
- LEACHXS. **Leaching Expert System**. 2011. Disponível em: <<http://www.leachxs.com/LeachXSFlyer.pdf>>, Acesso em: Agosto de 2011.
- LERCH, R. N.; THURMAN, E. M.; KRUGER, E. L. **Mixed-mode sorption of hydroxylated atrazine degradation products to soil: a mechanism for bound residue**. *Environmental Science and Technology*. 31, 1539-1546, 1997.
- LIEBICH, J.; BURAUER, P.; FÜHR, F. **Microbiological degradation of nonextractable anilazine residues**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 3905-3910, 1999.
- LRG - LYSIMETER RESEARCH GROUP. **Lysimeters: Research Goals and Different Types**. 2008. Disponível em: <<http://www.lysimeter.at>>, Acesso em: Julho de 2011.
- LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. **Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds**, New York: McGraw-Hill, 1982.
- MACEDO, J. **Alterações na área e no estoque de carbono orgânico em banhado e campo cultivado - estudo de caso**. Guarapuava, Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. 2009.
- MACHADO, R. E. **Desenvolvimento e utilização de um lisímetro para a determinação da evapotranspiração de referência**. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1996.
- MACHADO, R. E., MATTOS, A. **Construção e instalação de um lisímetro com sistema de drenagem**. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*. 9, 1, 147-151, 2001.
- MARTINS, C. P. **Construção, instrumentação e monitoramento de um lisímetro *in situ* para avaliação da biodegradação de Benzeno e Tolueno em solo residual de gnaiss**. Viçosa, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa. 2010.
- MARTINS, E. L.; WEBER, O. L. S.; DORES, E. G. C. **Lixiviação de pesticidas utilizados na cultura do algodão num latossolo vermelho amarelo no estado de Mato Grosso – Brasil**. *XLVI Congresso Brasileiro de Química Salvador (BA)*. 2006.

MATALLO, M. B. **Lixiviação de herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo.** *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 13, 83-90, 2003.

MENTEM, J. O. **Evolução do consumo de agrotóxicos no Brasil: 2003 a 2007.** 2008. Disponível em: <http://docs.google.com/gview?a=v&q=cache:hxDH5o3_S9EJCnFln4nRNYzSpAvxtj3JdK6a0RtSrw>, Acesso em: Novembro de 2009.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F. **Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ.** *Ciência & Saúde Coletiva*. 7, 2, 299-311. 2002.

MOURA, E. E. S. **Determinação da toxicidade aguda e caracterização de risco ambiental do herbicida Roundup (Glifosato) sobre três espécies de peixes.** Natal, Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2009.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. **Liberação de resíduos não extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo e sua absorção por plantas.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 35, 8, 1517-1522. 2000.

OLIVER, M.; SIMMONDS, L.; WOOD, M. 1998. **Determining the spatial variation of pesticide leaching geostatistically and sampling implications.** Disponível em: <<http://natres.psu.ac.th/Link/SoilCongress/bdd/symp7/890-t.pdf>>, Acesso em Setembro de 2011.

PANG, L. P.; CLOSE, M. E.; WATT, J. P. C. **Simulation of picloram, atrazine and simazine leaching through two New Zealand soils and two groundwater using hydrus-2d.** *Journal of Contaminant Hydrology*. 44, 19-46, 2000.

PARKER, R.D.; JONES, R.D.; NELSON, H.P. **Geneec: a screening model for pesticide environmental exposure assessment.** International Exposure Symposium On Water Quality Modeling – Orlando (EUA). American Society of Agricultural Engineers, 485-490. 1995.

PEREIRA, A. R. **Problemas operacionais com lisímetros de pesagem durante a estação chuvosa e em dias secos com rajadas de vento.** *Revista Brasileira de Agrometeorologia*. 10, 1, 51-56. 2002.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SCRAMIN, S.. **Vulnerabilidade natural das grandes bacias hidrográficas brasileiras à tendência de contaminação de águas por agrotóxicos em função dos tipos de solos predominantes.** *Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 16, 39-52. 2006.

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. **Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 15, 5, 533-538, 2011.

PIRES, A. C. D. **Interação dos Metais Zn²⁺ e Pb²⁺ com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR.** Curitiba, Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Paraná. 2004.

PRATA, F. **Comportamento do Glifosato no solo e deslocamento miscível de Atrazina**. Piracicaba, Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. **Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica**. *Revista Biociências*. 6, 2, 17-22, 2000.

PY, M. X. **Sistemas especialistas: uma introdução**. 2009. Disponível em: <<http://www.inf.ufrgs.br/gppd/disc/cmp135/trabs/mpy/sistemasespecialistas.pdf>>, Acesso em: Julho de 2011.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F. **Transporte de Glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola**. *Química Nova*. 34, 2, 190-195, 2011.

SEAB - Secretaria Estadual da Agricultura e Abastecimento. **Lista de agrotóxicos aptos para comercialização no Estado do Paraná**. Curitiba. 2009.

SEAB - Secretaria Estadual da Agricultura e Abastecimento. **Planilha anual de controle da comercialização de agrotóxicos 2008 e 2009**. Guarapuava. 2010.

SILVA, F. C.; FOLEGATTI, M. V.; PEREIRA, A. R. **Uso de dispositivos lisimétricos para medida da evapotranspiração de referência**. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*. 7, 1, 19-23, 1999.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. Toronto: Wiley, 1980.

SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos**. 2006. Disponível em: <http://www.fmr.edu.br/npi_2.php>, Acesso em: Junho de 2009.

SPADOTTO, C. A. **Avaliação de riscos ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Documentos 58. Jaguariúna. 2006.

SPADOTTO, C. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P.; DORES, E. F. G. C. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Documentos 78. Campinas. 2010.

SPOHR, R. B.; CARLESSO, R. ; ELTZ, F. L. F. **Escoamento superficial e infiltração de água no solo sob chuva simulada no Rio Grande do Sul**. 2007. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgcs/congressos/CBCS_Gramado/Arquivos%20trabalhos/Escoamento%20superficial_Renato%20B..pdf>, Acesso em: Janeiro de 2010.

SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Diagnóstico de bacia hidrográfica do rio Jordão**. Curitiba. 2008.

USEPA – United States Environmental Protect Agency. **Risk guidance for risk management programs**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>, Acesso em: Agosto de 2011.

USEPA – United States Environmental Protect Agency. **Risk analisys**. 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/OUST/rbdl/index.htm>>, Acesso em: Dezembro de 2009.

USEPA - United States Environmental Protect Agency. **Basic Information of 2,4-D in drinking water**. 2011. Disponível em:

<<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/2-4-d-2-4-dichlorophenoxyacetic-acid.cfm>>, Acesso em: Junho de 2011.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M. ; VEIGA, L. B. E. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil.**

Caderno Saúde Pública. 22, 2391-2399, 2006.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D. **Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica.** *Química Nova.* 22, 3, 305-308, 1999.

WATZLAWICK, L. F. **Avaliação de biomassa e carbono em diferentes sistemas de uso da Terra.** Guarapuava. 2008.

ANEXO I – RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SEAGRO

Pesticida	Textura	Areia (%)	Argila (%)	Avaliação da Adsorção com o Solo	Escoamento durante época de chuvas	Avaliação da degradação + volatilização	Risco de Enriquecimento da Zona Rotífera	Nível Médio Anual do Aquífero (m)	Permeabilidade (cm.dia ⁻¹)	Risco de Contaminação de Águas Subterrâneas
2,4-D	argilosa	20	60	fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	argilosa	10	70	fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	areia	40	30	fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	areia	60	20	muito fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	areia	70	10	muito fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	média	31	31	fraca	solo submerso	forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	média	31	31	fraca	rápido	muito forte	fraco	4 a 8	80	muito forte
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	8 a 13	80	muito forte
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	13 a 20	80	forte
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	20 a 30	80	forte
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	> 30	80	médio
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	< 40	muito forte
2,4-D	média	31	31	fraca	imperfeito	forte	fraco	4 a 8	100 a 300	muito forte
Glifosato	argilosa	20	60	muito forte	imperfeito	fraco	muito forte	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	argilosa	10	70	muito forte	imperfeito	fraco	muito forte	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	areia	40	31	forte	imperfeito	fraco	forte	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	areia	60	20	média	imperfeito	média	médio	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	areia	70	10	média	imperfeito	média	médio	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	solo submerso	fraco	forte	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	rápido	média	forte	4 a 8	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	8 a 13	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	13 a 20	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	20 a 30	80	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	> 30	80	forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	4 a 8	< 40	muito forte
Glifosato	média	31	31	forte	imperfeito	fraco	forte	4 a 8	100 a 300	muito forte

Legenda:

 Muito fraca	 Fraca	 Média	 Forte	 Muito Forte
--	--	--	--	--

ANEXO II – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ATIVIDADES REALIZADAS



Lisímetro e sistema simulador de chuva



Lisímetro e sistema simulador de chuva (vista lateral)



Amostra de água de infiltração



Detalhe para os dois coletores: escoamento superficial e infiltração



Detalhe para a existência de alguns caminhos preferenciais no perfil do solo do lisímetro



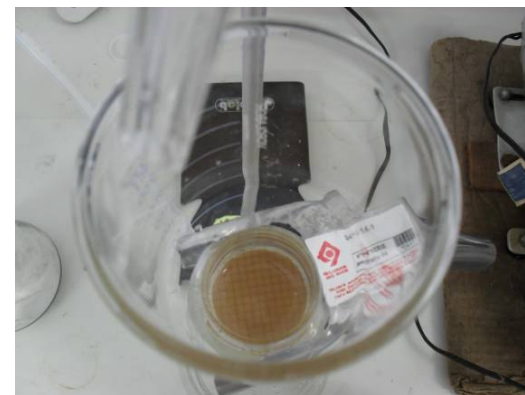
Superfície do lisímetro encharcada durante a terceira simulação de chuva



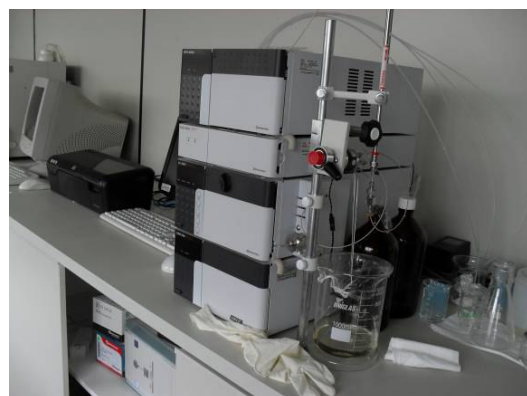
Filtração das amostras a vácuo



Bancada do laboratório de engenharia ambiental
professor Francisco Borsari Netto



Detalhe da membrana suja durante a filtração



Cromatógrafo líquido utilizado



Detalhe para as amostras do solo do lisímetro



Aplicação de Glifosato em propriedade rural